Opiniodawcy

Prof. dr hab: mit. Jorzy LIS Prof. zw. dr hab: ink. Long TOME

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE Nr 1641

Kolegium volakegius

. 3354/04

Julian PLEWA

filming/a Ngr Kome LOS

SYNTEZA I BADANIA WŁAŚCIWOŚCI NADPRZEWODNIKÓW CERAMICZNYCH METODAMI ANALIZY TERMICZNEJ

ACCAMBLE ADDA

Distant Voltabelli Signite

X101 ADDI 8283 JL

2004

(real site (Income Construction) or Testingtone

GLIWICE

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Jerzy LIS Prof. zw. dr hab. inż. Jerzy TOMECZEK

Kolegium redakcyjne

Redaktor naczelny – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ Redaktor działu – Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI Sekretarz redakcji – Mgr Elżbieta LESKO

Redakcja Mgr Roma ŁOŚ

Redakcja techniczna Alicja NOWACKA

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

© Copyright Julian PLEWA Gliwice 2004

Contraction of the second state of the

a false a false a false a false

A state of the second the second seco

DARTHER AND A CAN'T

Pracę tę dedykuję Prof. dr. Horstowi Altenburgowi ze Steinfurtu

4.1

		10
1.	WSTĘP	1 ا ۱۸
	1.1. Metody badawcze uzyteczne przy wytwarzaniu nowych materiałów	14
	1.2. Nadprzewodniki ceraniczne i ich zastosowania	1J 15
	- Kroika historia miadzianów (kupratów)	17
	- Kloka historia meazianow (kaptalow)	
	- Zasiosowania	10
	1.4 VPCO i BSCCO - glówni przedstawiciele nadprzewodników ceramicznych	10
	$VP_{\alpha} C_{u} O_{v} (VPCO)$	10
	- IDU2CU307-8(IDCO)	10
	Struktura elektronoma	12
	$\mathbf{p}: \mathcal{L}_{\mathbf{x}} \subseteq \mathbf{S}_{\mathbf{x}} \mathcal{L}_{\mathbf{x}} = (\mathbf{p} \in \mathcal{L}_{\mathbf{x}})$	22
	- Bl2Cu2SFCu2O8+8 (DSCCO)	
	Struktura elektronoma	22
	5 ITUKIUTA Elektronowa	22
	1.6. Analiza termodynamiczna układu V.Bo.Cu.O	2_ 76
	Discourse ST =0	24
	$-Diagram 0-1-pO_2$	25
	- Diagram 0-1	20
	- Układy rownowag jazowych	
	Literatura do rozdz. 1	эс
	ANALIZA TERMICZNA (TA)	32
	2.1. Budowa termoanalizatora	33
	2.2. Praktyka analizy termicznej TA (możliwości i ograniczenia)	34
	2.3. Udoskonalone metody TA i nowe propozycje	
	Literatura do rozdz. 2	40
	ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY	41
	The state of the second se	2.0
•	BADANIA TERMICZNE MATERIAŁOW PROSZKOWYCH	43
	4.1. Analiza termiczna materiałów wyjściowych	43
	Tlenki i węglany	4
	Proste miedziany (kupraty)	4
	4.2. Badania półproduktów i prekursorów	46
	Mieszanki reaktywne	46
	Prekursory uzyskiwane na drodze mokrej i ogniowej	4
	4.3. Reakcje syntezy miedzianów w świetle analiz TG i DTA	
	Tworzenie się prostych miedzianów	
	Tworzenie się złożonych miedzianów	
	- Synteza YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	5:
	- Synteza Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ}	5
	4.4. Charakterystyka termiczna miedzianów i ocena jakości proszków	
	nadprzewodników w oparciu o analizę termograwimetryczną	59
	- BaCuO ₂	59
	- YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	60
	- REBa2Cu3O7.8	63

	- YBa2Cu4Os	65
	- Bi-SrsCaCusOn +	66
	- Ris Sto Cas Cus O in s	67
	I iteratura do rozdz 4	67
		07
5.	PRZYDATNOŚĆ ANALIZY TERMICZNEJ DLA METOD WYTWARZANIA	
	CERAMIKI NADPRZEWODZĄCEJ	70
	5.1. Wytwarzanie materiałów masywnych i udział DTA/TG w tych procesach.	
	Formowanie i zagęszczanie proszków	70
	5.2. Procesy spiekania proszków nadprzewodzących w świetle analizy termicznej .	74
	- Spiekanie proszków nadprzewodnikowych w fazie stałej	74
	 Spiekanie proszków nadprzewodnikowych z udziałem fazy ciekłej 	77
	- Teksturowanie	80
	• Symulacja procesu teksturowania	80
	• Technologia teksturowania	87
	Literatura do rozdz. 5	91
6.	BADANIA WŁASNOSCI CERAMIKI NADPRZEWODNIKOWEJ	0.2
	METODAMI TERMICZNYMI	93
	6.1. Analiza własności elektrycznych nadprzewodnikow	93
	- Badania oporności w uwsolcich temperaturach	94
	- Badania opomoser w wysokien temperaturaen	
	6.2. Szczególna rola badań dylatometrycznych	00
	- Ceramika YBCO	99
	- Ceramika BSCCO	.102
	6.3. Określenie zawartości tlenu w ceramice droga TPR	103
	6.4. Oznaczenie występowania grup węglanowych	105
	Literatura do rozdz. 6	106
7.	BADANIE REAKCJI PERYTEKTYCZNEJ KUPRATÓW ZA	
	POMOCĄ DTA/TG	.109
	7.1. Praktyka opracowań kinetycznych wykorzystujących wyniki	
	analizy termicznej	109
	7.2. Reakcja perytektyczna rozkładu YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₅	.115
	- Opis kinetyczny	.117
	- Interpretacja	.122
	7.3. Odwrotna reakcja perytektyczna YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	.124
	- Opis kinetyczny	.126
	- Interpretacja	.130
	Literatura do rozdz. /	.131
8.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	.133
U	ZUPEŁNIENIE I ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW	.136
SI	TRESZCZENIE	.141

CONTENTS

L	IST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	11
1.	INTRODUCTION	13
	1.1. Investigation methods use for fabrication of new materials	14
	1.2. Ceramic superconductors and application	15
	- Short history of superconductivity	15
	- Story of cuprates	17
	- Application	
	1.3. Phenomenon of superconductivity	
	1.4. YBCO and BSCCO – general representants of ceramic superconductors	
	$-YBa_2Cu_3O_{7-\delta}(YBCO)$	
	Crystal structure	
	Electron structure	21
	$-Bi_2Ca_2SrCu_2O_{8+\delta}(BSCCO)$	22
	Crystal structure	22
	Electron structure	22
	1.5. Thermodynamic analysis of superconducting conditions	23
	1.6. Thermodynamic description of system Y-Ba-Cu-O	26
	- δ-T-pO ₂ –Diagram	
	- δ-T-Diagram	27
	- Phase equilibrium systems	28
	References to Cap. 1	
		20
2.	THERMAL ANALYSIS (IA)	
	2.1. Construction of thermoanalyser	
	2.2. Practical thermal analysis 1A (possibility and restrictions)	
	2.3. Improve thermal analysis methods and new proposals	
	References to Cap. 2	40
3.	OBJECTIVES AND THESIS	41
4.	THERMAL INVESTIGATIONS OF POWDER MATERIALS	43
	4.1. Thermal analysis of start materials	43
	Oxide and carbonate	43
	Simple cuprates	45
	4.2. Investigation of precursors	46
	Reactive mixtures	
	Precursors from wet and fire pats	
	4.3. Building reactions of cuprates in light of TG and DTA	54
	Building of simple cuprates	54
	Building of complex cuprates	54
	- Synthesis of YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈	55
	- Synthesis of Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈₊₈	
	4.4. Thermal characterisation of cuprates and quality of powder	
	superconductor by thermal analysis	59
	- BaCuO ₂	
	- YBa2Cu3O7-8	60
	- REBa2Cu3O7.5	63
	$-YBa_2Cu_4O_8$	65

	Ris Str. CaCu. On	66
	$= Dt_2 St_2 C d C u_2 O_{g+\delta}$	
Refe	- $Bl_2 Sl_2 C u_2 C u_3 O _{0+\delta}$	07
Reit		
5. USE	OF THERMAL ANALYSIS METHODS FOR FABRICATION O	F
SUPI	ERCONDUCTING CERAMICS	
5.1.1	Fabrication of bulk materials and use of thermal analysis.	
	Forming and compacting	
5.2 S	intering of superconducting powder in light of thermal analysis	74
	- Solid-state sintering	74
	- Liquid-phase sintering	77
	- Melt-texturing (MTG)	80
	• Simulation of melt-texturing	80
	Melt-texturing technology	
Refe	rences to Cap. 5	
	ters de roots A	
6. INVI	STIGATION OF SUPERCONDUCTING CERAMICS BY THEI	RMAL
ANA	LYSIS METHODS	93
6.1.]	Electrical properties of superconductors	94
	- Resistivity at low temperatures	94
	- Resistivity at high temperatures	96
	- Critical current density	97
6.2. 1	Particular role of dilatometric analysis	
	- Ceramic YBCO	
	- Ceramic BSCCO	
6.3. (Oxygen content analysis by TPR	
6.4.	Analysis of carbon groups	
Refe	rences to Cap. 6	106
-	CTICATION OF DEDITECTIC DEACTION OF CUDDATES D	il managements il
7. INVI	UTC	100
7 1 I	TG	
7.1.1	Fractical kinetic analysis with thermal analysis data	
1.2.1	Vinetic of thermal decomposition of Y Da ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	
	- Kinetic description	
721	- Interpretation	
1.3.1	Kinetic description	
	- Kinetic description	
Defe	= merpretation	
Reite	chees to Cap. 7	
8 SUM	MARY AND CONCLUSIONS	133
0.00141		
SUPPL.	EMENT	136
OUTIL		
ABSTR	ACT	

INHALTSVERZEICHNIS

LISTE VON ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLS	11
1. EINLEITUNG	
1.1. Untersuchungsmethoden bei der Herstellung von neuen Materialien.	14
1.2. Keramische Supraleiter und ihre Anwendungen	15
- Grundriss von Supraleitung	15
Entwicklung in Cupraten	
- Anwendungen	
1.3. Mechanismus von Supraleitung	19
1.4. YBCO und BSCCO - Hauptvertreter von keramischen Superaleiter	n19
$-YBa_2Cu_3O_{7.\delta}(YBCO)$	
Kristallstruktur	
Elektronstruktur	
$-Bi_2Ca_2SrCu_2O_{8+\delta}(BSCCO)$	
Kristallstruktur	
Elektronstruktur	
1.5. Thermodynamische Analyse des supraleitenden Zustandes	23
1.6. Thermodynamische Analyse von Y-Ba-Cu-O-System	
- δ -T-pO ₂ –Diagramm	
- δ-T-Diagramm	27
- Phasengleichgewichtssysteme	
Literatur für Kap. 1	30
 2. THERMISCHE ANALYSE (TA)	
3. GRUNDKONZEPTION UND THESE	41
4 THERMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON PULVER-MATERIALIEN	V 43
4.1 Thermische Analyse von Ausgangsstoffen	
Oxide und Carbonate	
Finfache Cuprate	
4.2. Untersuchungen von Halbprodukten und Prekursoren	46
Reaktive Mischungen	
Neßchemisch und schmelzkeramisch hergestellte Prekursoren	
4.3. Bildungsreaktionen von Cupraten auf Basis von TG/DTA	
Bildung einfacher Cuprate	
Bildung komplexer Cuprate	
- Synthese von YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈	
- Synthese von Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈₊₈	
4.4. Thermische Charakteristika von Cupraten und Qualitätsbestimmung	gen mit
Hilfe von TG/DTA	
- BaCuO ₂	
- YBa2Cu3O7	60
- REBa ₂ Cu ₃ O _{7.8}	63
- YBa2Cu4O8	

	143 V 1.1 X	1.01751
	$-Bi_2Sr_2CaCu_2O_{B+\delta}$	
	$-Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	67
	Literatur für Kap. 4	67
_	DDALLCHDADKENT DED THEDMISCHEN ANAL VOE EUD	
э.	BRAUCHBARKEIT DER THERWISCHEN ANALTSEFUR HEDSTELLUNGSMETHODEN VON SUDDALEITENDEN KEDAMIKEN	70
	TERSTELLUNGSMETHODEN VON SUPRALEITENDEN KEKAMIKEN	
	5.1. Herstellung von Massivinaterialien und Anwendung von IG/DIA	70
	5.2. Sintemperasse von supreleitenden Dulvern in Hinblick	
	5.2. Sinterprozesse von supraletenden ruivern in mitblick	74
	Fastkörnernintern	74
	- Tesikorpersintern Flüssignbasesintern	
	- Fussigpnasesiniern	00
	- Schmelzlexturterung (MTO)	00
	• Denkoare Durchjunrung aer Schmeiztexturterung	
	• Schmelztexturierungstechniken	
	Literatur für Kap. 5	91
6	UNTERSUCHUNGEN VON SUPRALEITENDEN KERAMIKEN MIT HILFI	EVON
υ.	TC/DTA	93
	61 Flektrische Figenschaften von Sunraleitern	93
	- Elektrischer Widerstand hei tiefen Temperaturen	94
	- Flektrischer Widerstand bei hohen Temperaturen	96
	- Kritische Stromdichte	97
	6.2 Recondere Redeutung dilatometrischer Analyse	00
	- YBCO-Keramik	99
	- BSCCO-Keramik	102
	6.3. Saverstaffhestimmung mit Hilfe von TPR	103
	6.4 Restimming von Carbonat-Gruppen	105
	Literatur für Kap. 6	105
	AND REAL PROPERTY OF A DESCRIPTION OF A	
7.	UNTERSUCHUNGEN DER PERITEKTISCHEN REAKTION VON CUPRAT	ren
	MIT HILFE VON TG/DTA	109
	7.1. Praxis der kinetischen Analyse von thermischen Daten	109
	7.2. Kinetische Analyse der peritektischen Zersetzung von YBa2Cu3O7-8	115
	- Kinetische Beschreibung	117
	- Erklärung	122
	7.3. Kinetische Analyse der peritektischen Rückreaktion von YBa2Cu3O7-6	124
	Kinetische Beschreibung	126
	- Erklärung	130
	Literatur für Kap. 7	131
8.	SCHLUSSFOLGERUNGEN	133
E	RGÄNZUNG UND WICHTIGSTE ERGEBNISSE	136
7.	USAMMENFASSUNG	141

WYJAŚNIENIE WYBRANYCH SYMBOLI UŻYWANYCH W TEKŚCIE

Akronimy związków chemicznych

Uklad Y-Ba-Cu-O

001	CuO
002	Cu ₂ O
011	BaCuO ₂
200	Y ₂ O ₃
211	Y ₂ BaCuO ₅ ("faza zielona")
202	Y ₂ Cu ₂ O ₅ ("faza niebieska")
123	YBa2Cu3O7-8, czyli YBCO
124	YBa ₂ Cu ₄ O ₈

Uklad Bi-Sr-Ca-Cu-O

0021	Ca ₂ CuO ₃
00,50,51	$Sr_{0,5}Ca_{0,5}CuO_2$
014024	$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$
2300	Sr ₃ Bi ₂ O ₆
2210	Sr ₂ CaBi ₂ O ₆
2201	Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆
2212	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ} , czyli BSCCO
2223	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$

BSCCO	akronim związku z układu Bi-Sr-Ca-Cu-O, tutaj jako 2212
YBCO	akronim związku z układu Y-Ba-Cu-O, tutaj jako 123
LTS	nadprzewodniki niskotemperaturowe (Low Temperature Superconductor)
HTS	nadprzewodniki wysokotemperaturowe (High Temperature Superconductor)
T _c	temperatura krytyczna przejścia w stan nadprzewodzący
H _c	krytyczne pole magnetyczne (field strength)
B	indukcja magnetyczna (flux density)
j _c	prąd krytyczny
TA	analiza termiczna
TG	analiza termograwimetryczna (ang. TGA)
DTA	termiczna analiza różnicowa
DL	analiza dylatometryczna
Tg	temperatura transformacji fazy szklistej (ang. glas transition effect)
Tx	temperatura piku egzotermicznego efektu DTA dla krystalizacji fazy szklistej

1. WSTĘP

Nadprzewodniki wysokotemperaturowe są tworzywami ceramicznymi o złożonym składzie chemicznym obejmującym pierwiastki miedź i tlen, jak również przedstawicieli metali ziem alkalicznych oraz lantanowca lub pierwiastki z grupy bizmut, ołów, tal lub rtęć. Struktura krystaliczna takich miedzianów oparta jest na jednostkach perowskitopodobnych przedzielonych jednostkami typu soli kuchennej. Poznanie tych substancji i opanowanie metod ich syntezy stanowiło ważne zadanie naukowe ostatniej dekady XX wieku. Postęp z tego zakresu, a także w praktycznej przydatności nadprzewodników ceramicznych odbywał się w obszarze interdyscyplinarnym, z wykorzystaniem wszelkich osiągnięć inżynierii materiałowej, a także fizyki.

Synteza nadprzewodzących miedzianów (techn. kupratów) opiera się na procesach ceramicznych obejmujących szereg operacji mieszania, ujednoradniania i obróbki cieplnej. Rozpoznane trudności w wytwarzaniu proszków miedzianów oraz ceramiki nadprzewodnikowej są związane z ich niestabilnością chemiczną, dużą anizotropią własności i tworzeniem się nieregularnych ziaren proszku. Reakcje syntezy przebiegają na granicy faz w wysokich temperaturach i są uwarunkowane transportem masy. Podobnie wytwarzanie ceramiki wymaga procesów termicznych i wyboru właściwych materiałów, dodatków i kontroli procesu. Niejednorodności w składzie, anizotropia we własnościach i w kształcie ziaren proszków są m.in. przyczyną występowania w ceramice rys i innych defektów.

Na podstawie wieloletnich doświadczeń nad badaniem i wytwarzaniem materiałów zostały przedstawione metody wytwarzania i badania nadprzewodników ceramicznych. Osiągnięto przy tym wymagany stan zaawansowania w zakresie wytwarzania tych materiałów inżynierskich zarówno co do rozpoznania reakcji towarzyszących syntezie, jak i w technologii prowadzącej do otrzymania ceramiki funkcjonalnej. W tym celu skoncentrowano się na rozpoznaniu procesów jednostkowych. Przedstawiono wielostronne możliwości wykorzystania metod termicznych w ich badaniu - kładąc szczególny nacisk na uzyskanie możliwie wielu informacji z analizy termogramów.

Przez zamierzone stosowanie metod analizy termicznej w badaniach nadprzewodników ceramicznych zbadano ich własności, opanowano techniki wytwarzania ceramiki nadprzewodnikowej i znaleziono szczególnie charakterystyczne cechy tych substancji - mierzalne metodami termicznymi. Obok temperatury reakcji perytektycznej miedzianów (kupratów), warunków przechładzania się stopionych miedzianów, ich rozkładu z wydzielaniem tlenu, czy też skurczu związanego ze spiekaniem, określono w tym przypadku charakterystyki termiczne materiałów. Charakterystyki takie pozwoliły na szybkie stwierdzenie, czy dana substancja jest fazą czystą, czy też zawiera fazy poboczne i to dokładniej niż dla małych ilości obcych faz może przynieść analiza rentgenowska.

Dysponując dużym doświadczeniem w stosowaniu metod analizy termicznej w badaniach materiałów i w kontroli jakości, pokazano jej szczególną rolę w przypadku syntezy i badaniu własności materiałów nadprzewodzących, przy czym interpretacja wyników badań termicznych opierała się w znacznym stopniu na badaniach uzupełniających, obejmujących również badania składu chemicznego, fazowego i mikrostruktury.

Przedstawione badania termiczne dotyczące technologii wytwarzania ceramiki nadprzewodnikowej (np.: na ekrany magnetyczne) dają wgląd do procesów wytwarzania prekursorów, syntezy miedzianów i ich spiekania do litego materiału. Ten rodzaj monitoringu wzbogacił prace preparacyjne.

1.1. Metody badawcze użyteczne przy wytwarzaniu nowych materiałów

Przy wytwarzaniu materiałów potrzebne są działania umożliwiające śledzenie przebiegających operacji technologicznych (monitoring), sprawdzanie parametrów procesów (controlling) oraz wybór ekonomicznie korzystnych warunków wytwarzania (optimiering). W przypadku nowych materiałów dochodzą jeszcze badania związane z rozpoznaniem własności tychże materiałów i dróg ich syntezy oraz sposobów nadania im wymaganych funkcji użytecznych.

Znana jest ogólna współzależność niezbędnych elementów potrzebnych przy wytwarzaniu nowych materiałów [1]. Paradygmat: wytwarzanie-struktura-własności-spełnianie funkcji użytecznych wskazuje na efektywne wykorzystanie osiągnięć inżynierii materiałowej dla produkcji nowych materiałów. We wszystkich czterech współzależnych elementach wykorzystuje się różne metody badawcze, które dostarczają informacji o własnościach fizycznych i chemicznych materiałów, jak również o parametrach przebiegających procesów.

Ograniczając się do materiałów ceramicznych, można wskazać na takie metody badawcze, które zyskały sobie miejsce w poszczególnych etapach wytwarzania tychże materiałów. Przyjmując za de Withem (tabl.1), że w procesie wytwarzania materiałów ceramicznych występują cztery główne etapy: charakteryzowanie materiałów wyjściowych, ich konsolidacja i formowanie, zagęszczanie oraz obróbka końcowa, to badania własności potrzebne są w każdym z tych etapów [2].

Wśród trzech głównych metod badawczych materiałów wyróżnia się:

- rentgenowską analizę fazową,
- mikroskopię optyczną i elektronową,
- analizę termiczną.

Te trzy główne (grupy) metody badawcze zostają zwykle uzupełniane o badania własności funkcjonalnych ceramiki (functional test). Wymienione metody badań dostarczają z jednej strony informacji na potrzeby inżynierii, a z drugiej strony potrzebne są dla technologii. Badania podstawowe są ściśle powiązane z badaniami technologicznymi, a osiągane sukcesy dają podstawę do zastosowań materiałów w technice. Wszystkie te zmagania z materiałem wchodzą w zakres inżynierii materiałowej. Pampuch [3] ujął to następująco: "Inżynieria materiałowa kładzie nacisk na ukształtowanie materiałów, tak aby mogły one osiągnąć właściwości umożliwiające spełnianie w sposób optymalny odpowiednich funkcji".

Metody analizy termicznej dają specjalne możliwości badań w inżynierii materiałowej, a odpowiedź materiału na bodziec temperaturowy ma charakter chemiczny albo też fizyczny. Zgodnie z definicją ICTA (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) analiza termiczna obejmuje grupę metod badawczych, pozwalających na określenie własności próbki, gdy znajduje się ona w zadanej atmosferze gazowej i gdy jest poddawana działaniu kontrolowanego programu temperaturowego. Tą drogą uzyskuje się termogramy materiału, zawierające informacje o jego stabilności, zdolności do wejścia w reakcje z inną substancją i o przemianach, jakim może podlegać.

Metody analizy termicznej są przydatne: przy charakteryzowaniu nowych syntetyzowanych materiałów, przy ich obróbce zmierzającej do opracowania technologii wytwarzania z nich wyrobów. Na każdym etapie wytwarzania i obróbki ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych występują procesy cieplne i ich monitorowanie, projektowanie, optymalizowanie wymaga znajomości odzewu materiału na bodźce cieplne.

Tablica 1

Etap	Badanie własności	Parametry
charakterystyka	analizy chemiczne	skład stechiometryczny
materiałów		zanieczyszczenia
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	analiza składu (fazowa)	nieprzereagowanie fazy
		fazy wtórne
	określenie zdolności do składowania	objętość właściwa (upakowanie)
		stabilhose clepina
onsolidacja/	ocena jednorodności	rozkład gęstości
ormowanie		rozprowadzenie lepiszcza
		rozproszenie dodatków
		Tozproszenie dodatków
	określenie gęstości	wymagana wartość gęstości
	ocena procesu suszenia	rysy, nieciągłości
geszczanie	oznaczenie ziarnistości	rozkład ziaren
D.	and the second point	rozrost ziaren
	ocena porowatości	rozmieszczenie porów
	And the second second second	rozkład wielkości porów
	oznaczenie fazy pobocznej	rozproszenie
		wielkość skupień i wydzieleń
	1.7.01	występowanie i przyleganie na granicy
	10.00	faz
	analiza chemiczna	segregacja
		faza ciekła
		zanieczyszczenia od pieca
		gazowa atmosfera pieca
	analiza kształtu i dylatometria	szybkość zagęszczania (spiekania)
	1 461	niejednorodność zagęszczania
		skurcz
róbka	metrologia	dokładność rozmiarów
iszynowa	THEFT LAND	chropowatość powierzchni
	badanie wad materiałowych	wprowadzanie defektów i wad
	a barba i barba	materialowych

Inżynieria materiałów ceramicznych (Ceramic processing) wg de Witha [2]

1.2. Nadprzewodniki ceramiczne i ich zastosowania

Nadprzewodniki wysokotemperaturowe należą do materiałów ceramicznych, które z racji możliwości przewodzenia prądu elektrycznego, zgodnie z prawem Ohma w temperaturze pokojowej i bezoporowo - poniżej temperatury krytycznej, zalicza się do elektroceramiki.

Krótka historia nadprzewodnictwa

Historia nadprzewodnictwa wiąże się ściśle z techniką niskich temperatur. Rozwój kriotechniki, a dokładniej opanowanie metod skraplania gazów (O₂ - 90,1 K, N₂ - 77 K, H₂ -20,6 K, He - 4,2 K) dało możliwość prowadzenia szeregu eksperymentów w niskich temperaturach, w tym pomiar oporu elektrycznego. Za ojca nadprzewodnictwa uważa się Holendra Heike Kamerlingha Onnesa, który najpierw w 1908 r. skroplił hel, a następnie w 1911 r. ogłosił, że rtęć ochłodzona w ciekłym helu, przy temperaturze 4,2 K (-269°C), ma nieskończenie mały opór elektryczny. Aż do lat osiemdziesiątych nadprzewodnictwo udało się udokumentować dla szeregu metali i stopów, przy czym najwyższe temperatury krytyczne (18-23 K) wykazywały fazy międzymetaliczne niobu.

W 1986 r. Niemiec i Szwajcar - Georg Bednorz i Alex Müller natrafili na nadprzewodzące własności w materiale tlenkowym typu La-Ba-Cu-O przy temperaturze 30 K.

Tablica 2

		Materiał	Temperatura krytyczna, T _c
			w K
	stopy ołowiu, np.:	Pb-In	7,0
we		Pb-Bi	8,3
	stopy niobu, np.:	Nb-Ti	9,5
nro		Nb-N	16
ra		Nb ₃ Sn	18
be	the second se	Nb ₃ Ge	23
(e))	fazy wanadu, np :	V ₃ Ga	15
ko		V ₃ Si	16
nis	fazy Chevrela, np.:	PbMo ₆ S ₈	15
iki i	wegliki z borem	YNi ₂ B ₂ C	14.5
up		YPd ₂ B ₂ C	23
M	borki, np:	MgB ₂	39
0170	zw. organiczne, np.:	κ-[BEDT-TTF] ₂ Cu[NCS] ₂	10,5
ad	fulereny	A ₃ C ₆₀ [K ₂ C ₆₀ Rb ₂ CsC ₆₀]	31,3
E	bizmutany	(Ba,K)BiO ₃	32
	kobaltany	NaxCoO2*1,5H2O	5
	miedziany lantanu	La ₂ CuO _{4+x}	39
		La _{2-v} Sr _v Ba _v CuO _{4+x}	35
		$La_2(Ca,Sr)Cu_2O_{6+x}$	60
	miedziany itru	YBa2Cu3O7.x ("YBCO" lub "123")	93
	(Nd, Sm, Eu i inne)	YBa ₂ Cu ₄ O ₈ ("124")	80
		Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅ ("247")	93
	miedziany bizmutu	Bi ₂ Sr ₂ CuO _{6+x} ("2201")	10
M	-	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ ("2212")	92
nrc		$(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ ("2223")	110
ra	miedziany talu	Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6+x} ("2201")	92
d		$Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$ ("2212")	119
ten		$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ ("2223")	128
ko	A DESCRIPTION OF THE REAL PROPERTY OF THE REAL PROP	TlBa ₂ CaCu ₃ O _{7+x} ("1213")	102
yso	a to provide a fill	TlSr ₂ (Y,Ca)Cu ₂ O _{7+x} ("1212")	90
3		$(Tl,Pb)Sr_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$ ("1223")	120
liki	miedziany ołowiu	$Pb_2Sr_2(Ln,Ca)Cu_3O_{9+x}$ ("2213")	70
odir		$Pb_2(Sr,Ln)_2Cu_2O_{8+x}$ ("2202")	32
G	miedziany rtęci	HgBa ₂ CuO _{4+x} ("1201")	94
brz		HgBa ₂ CaCu ₂ O _{6+x} ("1212")	126
adj		(Hg,Pb)Ba ₂ Ca ₃ Cu ₄ O _{10+x} ("1234")	129
	And the second se	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x} ("1223")	134
	miedziany Nd-Ce	Nd _{2-y} Ce _y CuO _{4+x}	30
	miedziany	(Ca,Sr)CuO _{2+x}	110
	"∞-warstwy"	(Sr,Nd)CuO _{2+x}	40
	"kuprato-weglany"	BaCa ₂ Cu ₃ O ₆ CO ₃	75
		(B,C)(Sr,Ba) ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{9+x} ("B,C-1223")	119
	miedziany złota	AuBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+3} (np.:Au-1223-Ba)	99

Zestawienie głównych substancji nadprzewodzących

Od tego czasu odkryto wiele nowych klas materiałów o własnościach nadprzewodzących, a związki tlenkowe z układu Hg-Ba-Ca-Cu-O zsyntetyzowane w 1993 r. przez Schillinga i współpracowników z ETH dzierżą do dziś rekord wynoszący 134 K. W tablicy 1. zestawiono ważniejsze grupy substancji o własnościach nadprzewodzących. Uwzględniono w niej podział na tzw. nadprzewodniki niskotemperaturowe (LTS) o temperaturach krytycznych poniżej 30 K i nadprzewodniki wysokotemperaturowe (HTS) pokazujące własności nadprzewodzące w temperaturach wyższych niż 30 K. Najnowsze odkrycie w zakresie nadprzewodnictwa to MgBr₂, którego własności nadprzewodzące udokumentowano na początku 2001 r. [4], oraz Na_xCoO₂ * 1,5H₂O odkryty w 2003 r. [5].

Krótka historia miedzianów (kupratów)

Odkrycie dokonane przez Bednorza i Mullera jest związane z kolei z historią miedzianów (kupratów). Nazwy tej używa się dla określenia kompleksowych związków tlenkowych miedzi dwu- i trójwartościowej. Kupraty albo miedziany (Kuprate - niem., cuprate - ang., - ros.) to sole tlenowe o ściśle zdefiniowanej budowie. Najpierw Kruger [6], w oparciu o swoje obserwacje, stwierdził, że w silnie alkalicznym środowisku występuje tlenek miedzi "Cu₂O₃" o kwasowych własnościach. Później szereg grup chemików zsyntetyzowało potrójne związki tlenowe z metalami ziem rzadkich (tabl.3). Na przełomie 1980 r. francuska grupa z Caen rozpoczęła jako pierwsza syntezę miedzianów z lantanu, baru, miedzi i tlenu [7]. Pięć lat później udało się Bednorzowi i Mullerowi przez odpowiednią kombinację atomów tych pierwiastków wytworzyć substancję ceramiczną, która dobrze przewodziła prąd elektryczny w temperaturze pokojowej i przy 28 K stała się nadprzewodnikiem [8]. Dało to początek bardzo intensywnych poszukiwań nowych miedzianów, wśród których tlenowe związki itru i baru z miedzią (Y-Ba-Cu-O) oraz bizmutu ze stronten, wapniem i miedzią (Bi-Sr-Ca-Cu-O) stały się najważniejszymi przedstawicielami nadprzewodników wysokotemperaturowych, czyli materiałów ceramicznych o własnościach nadprzewodzących.

Tablica 3

Kupraty	Odkrycia	
KCuO ₂	Kruger, 1844	
KCuO ₂	Wahl, Klemm, 1952	
SrCuO ₂ , BaCuO ₂	Scholder, 1958	
CaCu ₂ O ₄	Prokoptchik, Lunetskas, 1960	
La ₂ CuO ₄	Foex, Mancheron, Line, 1960	
In ₂ Cu ₂ O ₅	Schmitz-DuMont, Kasper, 1965	
Bi ₂ CuO ₄	Cassedane, Campelo, 1966	
Na ₃ CuO ₃	Hestermann, Hoppe, 1969	
Ca ₂ CuO ₃ , SrCuO ₂ , SrCu ₂ O ₂	Teske, Müller-Buschbaum, 1970	
(La,A)CuO ₄ , A=Ca, Sr, Ba	Kenjo, Yajima, 1977	
Ln ₂ BaCuO ₅ , Ln=Y, Sm, Eu etc.	Michel, Raveau, 1982	
$La_4BaCu_5O_{13+\delta}$	Michel, Raveau, 1984	
(La,Ba)CuO3	Bednorz, Muller, 1986	
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Wu, Chu et al., 1987	
$BiSrCaCu_2O_{x}^{"}(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta} + Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta})$	Maeda, Tanaka et al., 1988	
$Pb_2Sr_2YCu_3O_{8+\delta}$	Cava, Batlogg et al., 1988	
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₃ O ₁₀	Sheng, Hermann, 1988	
YBa2Cu4O8 i Y2Ba4Cu2O15	Karpiński, Kaldis, 1988	
Ln _{2-v} M _v CuO ₄₋₆ , Ln=Nd, Pr, Sm, Eu A=Ce, Th	Markert. Maple, 1989	
$(Y,Ca)_n(Ba,Sr)_{2n}Cu_{3n-1}CO_3O_{7n-\delta}$	Miyazaki et al., 1992	
HgBa ₂ CuO ₄ i HgBa ₂ Ca _{n-1} Cu ₂ O _{2n+2+δ}	Putilin et al., 1993	
$(Cu,C)Ba_2Ca_{n,1}Cu_nO_{2n+3}$	Kawashima et al., 1994	

Ważniejsze odkrycia miedzianów

Wśród wymienionych miedzianów są też związki uzyskiwane pod wysokimi ciśnieniami, np.: YBa₂Cu₄O₈, miedziany z grupami CO₂, czy też miedziany złota.

Zastosowania

Dzisiejsze zamierzenia zastosowań nadprzewodników ceramicznych rozwijają się w czterech głównych kierunkach:

- energetyka (kable, transformatory, elektromagnesy, doprowadzenia prądowe),
- techniki komunikacyjne (anteny, filtry, czujniki),
- budowa maszyn (łożyska, silniki elektryczne, "poduszki" magnetyczne),
- techniki pomiarowe i diagnostyczne (magnetometry SQUID-owe).

Z powodów ekonomicznych (elementy nadprzewodzące nie są jeszcze tańsze od konwencjonalnych) oraz nieosiągnięcia przez przemysł wymaganego w tym przypadku stanu techniki nie nastąpił jeszcze przełom w zastosowaniach nadprzewodników. Zastosowania wychodzą dopiero poza fazę próbną, a wytworzone demonstratory zostają częściowo powielane w produkcji. Fantastyczne wprost możliwości zastosowań nadprzewodników stwarzają nowe perspektywy przed gospodarką i techniką. Szacuje się, że zastosowanie kabli nadprzewodzących do transportu prądu mogłoby poważnie ograniczyć produkcję energii elektrycznej. Wśród głównych producentów kabli nadprzewodzących (cable system prototype) należy wymienić American Superconductor Co., Pirelli Milan, NKT Lungby, Sumitomo Electric Industries, Siemens AG, Trithor Gummersbach i Nexans Grenoble.

Miniaturyzacja anten satelitów, poprawa jakości filtrów częstotliwości, czy też nowy rodzaj elektroniki komputerowej stwarzają dla elektroniki nowe obszary integracji obwodów i poprawy ich parametrów [9].

Łożyska magnetyczne w rotujących częściach maszyn (np. centryfugi), "poduszki" magnetyczne w pojazdach mechanicznych (np. kolej MAGLEV), czy też ekrany magnetyczne (np. chroniące superkomputery przed promieniowaniem elektromagnetycznym) pozwalają zrealizować marzenia inżynierów o nowych sprawniejszych maszynach.

Bardzo czułe sensory pola magnetycznego (SQUIDs) poprawiają możliwości rozwoju badań biomedycznych, nowych metod poszukiwań geologicznych (z udziałem magnetometrów), czy też prowadzenie badań nieniszczących i wykrywanie wad materiałowych. Główne zastosowania nadprzewodników ceramicznych zestawiono w tabl.4.

Tablica 4

Postać materiału	Produkt Wykorzystane		Zastosowania	Wymagania techniczne	
		zjawisko		j _c , kA/cm ²	B _c , T
kabel, drut, taśma	kabel, taśma	zerowa oporność	linie przesyłowe, elektromagnesy dla	100	2
			tomografii,	100	5
			"zbiorniki" energii,	50	10
		1.0	generatory,	100	10
			transformatory	100	5
bryła (bulk)	walec	lewitacja,	łożyska magnetyczne	100	1
	11	odpychanie	kolo zamachowe,	100	1
			magnesy trwale	100	0,5
gruba warstwa	rury, duże powierzchnie	efekt Meissnera, efekt "pinningu"	ekrany pola magnetycznego,	Leaning	0,01-1
			anteny gradiometrów	10	0,01-0,1
cienka warstwa	elementy	efekt tunelowania	SQUID,	100	0,05
	elektroniczne	i zerowa oporność	mikroelektronika, elektronika	1000	0,1
			komputerowa, filtry, detektory i	200	0,04
			miksery mikrofalowe	100	0.1

Zastosowania nadprzewodników ceramicznych [10]

Z podanego zestawienia wynika, że materiały nadprzewodnikowe dla praktycznych zastosowań muszą mieć zdolność do transportowania prądów co najmniej rzędu 1000 A/cm². W wielu przypadkach wymaga się, ażeby wytrzymywały także działanie silnych pól magnetycznych.

1.3. Mechanizm nadprzewodnictwa

Choć oficjalnie przyznaje się, że mechanizm nadprzewodnictwa jest nieznany [11], to dość powszechnie akceptowana jest mikroskopowa teoria BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) [12]. Teoria BCS tłumaczy zachowanie się nadprzewodników metalicznych i (w skrócie) zakłada, że oddziaływanie między elektronami zachodzi przez fonony (mechanizm fononowy) oraz że za brak oporu elektrycznego w stanie nadprzewodzacym odpowiedzialne są pary Coopera utworzone przez elektrony o przeciwnych pędach [13]. Istnienie par Coopera udało się potwierdzić doświadczalnie. Przez skwantowanie strumienia magnetycznego wytworzonego przez prąd nadprzewodzący otrzymuje się wielokrotność h/2e (gdzie h stała Plancka, a e ładunek elektronu). W stanie nadprzewodzącym występuje brak oporu elektrycznego i pary Coopera nie przekazują żadnej energii atomom sieci krystalicznej. Jeżeli energia zderzeń przewyższa energię wiązania elektronów w pary, to ulegają one rozpadowi i materiał spełnia prawo Ohma. Dla metali udało się w oparciu o teorię BCS wyjaśnić wszystkie zjawiska związane ze stanem nadprzewodzącym, tzn. skok ciepła właściwego w temperaturze T_c, efekt izotopowy, efekty Josephsona i Meissnera oraz kwantowanie strumienia magnetycznego w nadprzewodniku. Maksymalna wartość temperatury krytycznej oszacowano teoretycznie na 25 K [13]. Ponieważ jednak dla nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTS) wartości T_c leżą w znacznie wyższych temperaturach (rekord dotychcza sowy 138 K), to teoria BCS stała się niewystarczająca.

Jedną z prób jej uzupełnienia jest założenie o występowaniu krytycznej koncentracji nośników ładunku w stanie nadprzewodzącym. Skoro w miedzianach nośnikami ładunku są dziury, to propozycja ta mówi o tworzeniu się par dziurowych. Silnie ujemne atomy tlenu są akceptorami i wyłapują elektrony. W wyniku tego w warstwach CuO₂ powstają dziury mogące tworzyć pary Coopera. Wykazano, że dla osiągnięcia stanu nadprzewodzącego w miedzianach potrzeba jest ok. 0,1 dziury na atom miedzi [11].

1.4. YBCO i BSCCO - główni przedstawiciele nadprzewodników ceramicznych

Nadprzewodniki wysokotemperaturowe są kompleksowymi związkami tlenkowymi i z racji swych własności mechanicznych i optycznych zaliczyć je można do materiałów ceramicznych. Są one kruche, niekowalne, źle przewodzą ciepło i nie mają połysku metalicznego. W temperaturze pokojowej jednak dobrze przewodzą prąd elektryczny (przewodnictwo metaliczne) i nie zatrzymują linii poła magnetycznego (całkowita przepuszczalność magnetyczna). Ten odzew na przyłożone pola elektryczne i magnetyczne zmienia się zdecydowanie, gdy ochłodzi się te materiały poniżej tzw. temperatury krytycznej (obecnie ok. -170°C). W tych warunkach stają się nadprzewodnikami; transportują prąd elektryczny (stały) bez jakichkolwiek strat (prawa Ohma nie stosuje się) i nie przepuszczają linii pola magnetycznego (efekt Meissnera).

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}(YBCO)$

Struktura krystaliczna

W strukturze krystalicznej YBa₂Cu₃O_{7.8} można wyróżnić dwa zasadnicze elementy krystalograficzne: element typu perowskitu i element typu soli kuchennej (rys.1). Określona

kombinacja tych "jednostek budowlanych" prowadzi do utworzenia tego kupratu i tym samym do wywołania jego określonych własności fizykochemicznych.

Atomy miedzi w strukturze $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ występują w dwóch pozycjach Cu(1) i Cu(2), przy czym atomy miedzi Cu(2) są skoordynowane z tlenem w formie piramid, a atomy miedzi Cu(1) tworzą trapezowe powierzchnie połączone ze sobą w łańcuchy - rozciągające się wzdłuż osi b.

Połączone ze sobą piramidy tworzą warstwy CuO_2 (rozciągające się wzdłuż osi a), które są rozdzielone przez atomy itru. Warstwy CuO_2 stanowią uprzywilejowane drogi transportu prądów nadprzewodzących. Występujące w strukturze warstwy mają swoje odbicie w anizotropii także pozostałych własności fizycznych.



Rys. 1. Struktura krystaliczna YBCO i BSCCO (Bi-2212) wg [14] Fig. 1. Crystal structure of YBCO and BSCCO [14]

Pomiędzy warstwami CuO₂, złożonymi z połączonych ze sobą piramid, i warstwami CuO, utworzonymi z równoległych łańcuchów trapezów, leżą atomy baru. Sekwencja atomów w komórce elementarnej YBa₂Cu₃O₇₋₈ może być zapisana w postaci: CuO - BaO - CuO₂ - Y - CuO₂ - BaO - CuO albo

W sieci krystalicznej YBa₂Cu₃O_{7.6} można wyróżnić cztery pozycje tlenu wokół atomów miedzi, tzn. O(2), O(3) i O(4) w piramidach, O(1) i O(4) w łańcuchach. Dodatkowo, można wyróżnić pozycję niezajętą przez tlen O(5). W przypadku gdyby także wolne miejsca O(5) zostały teoretycznie zajęte przez tlen, zawartość tlenu zamiast 7 osiągnęłaby wartość 9.

Szczególnie istotna z punktu widzenia własności miedzianu YBa₂Cu₃O_{7. δ} jest możliwość opuszczania przez atomy tlenu pozycji O(1) w łańcuchach (trapezach). Wtedy z trapezów pozostają nie połączone między sobą elementy jednowymiarowe.

Przy indeksie tlenowym $\delta \le 0.5$ (zawartość tlenu pomiędzy 6,5 i 7) miedzian YBa₂Cu₃O_{7.6} występuje w modyfikacji ortorombowej - o własnościach nadprzewodzących. Z kolej dla

 $\delta \ge 0.5$ (zawartość tlenu pomiędzy 6 i 6,5) występuje faza tetragonalna - o własnościach półprzewodnikowych.

Zmiana zawartości tlenu w YBa₂Cu₃O_{7- δ} skutkuje formalnie w mieszanej wartościowości miedzi. W miedzianie YBa₂Cu₃O₇ miedź występuje jako Cu^{+2,33} (tzn. Cu⁺² i Cu⁺³) w YBa₂Cu₃O_{6.5} miedź jest dwuwartościowa (Cu⁺²), a dla YBa₂Cu₃O₆ można wyliczyć Cu^{+1,66} (tzn. Cu⁺¹ i Cu⁺²). Miedź w pozycji Cu(2), tzn. w piramidach może występować formalnie jako Cu⁺² i Cu⁺³, a w pozycji Cu(1) (łańcuchy trapezów) formalnie jako Cu⁺¹ i Cu⁺² [8].

Dokładne poznanie struktury krystalograficznej YBCO rokowało nadzieje na odkrycie nowych podobnie zbudowanych związków nadprzewodzących, o korzystnie wyżej położonej temperaturze krytycznej [15]. Mimo bardzo usilnych starań wielu grup badawczych nadzieje te dotychczas się nie ziściły.

Struktura elektronowa

O własnościach fizycznych YBa₂Cu₃O₇₋₈ decyduje z jednej strony ułożenie zbioru atomów w sieci krystalicznej (budowa krystalograficzna), a z drugiej stan energetyczny elektronów uczestniczących w tworzeniu wiązań pomiędzy atomami (struktura elektronowa). Liczba elektronów w całej komórce elementarnej YBCO wynosi: 6 z 4p⁶Y + 12 z 5p⁶Ba + 27 z 3d⁹Cu + 52 z 2p⁶2s²O = 97, przy czym miedź wnosi do oktaedru Cu-O 5 orbitali 3dCu, a tlen 12 orbitali 2pO. Daje to w jednostce Cu-O 34 elektrony (11 z 3d¹⁰4s¹ + 16 z 2p⁴ + 6 z 4p⁶). Kationy miedzi na pozycji Cu(2) tworzą silne wiązania z czterema anionami tlenu na pozycjach O(2) i O(3) i słabe wiązanie z anionem tlenu na pozycji O(4).

Tlen i miedź dzielą się elektronami, ażeby osiągnąć uprzywilejowany stan energetyczny. Wspólne elektrony poruszają się pomiędzy atomami tlenu i miedzi i tworzą pasmo przewodnictwa. W zależności od obecności innych pierwiastków (Ba, Y, domieszki) zmienia się gęstość zapełnienia tego pasma [16]. Stwierdzono, że oddziaływania typu Cu-O-Cu w piramidach CuO₂ tworzą pasmo przewodnictwa miedzianu [17]. Jeżeli atomy miedzi uzyskują formalnie wyższy niż +2 stopień utlenienia, znaczy to, że w paśmie przewodnictwa występują dodatnio naładowane dziury. Przemieszczające się dziury są zatrzymywane na pozycjach Cu(1) jako Cu⁺³.

Schematy orbitali miedzi i tlenu przy koordynacji planarnej, jak również konfigurację uzyskaną po hybrydyzacji w przypadku przewodnictwa typu p oraz doświadczalny rozkład gęstości elektronowej uwzględniający miedź i tlen dla YBCO przedstawiono na rys.2.



W wyniku działania pola krystalicznego najbardziej zewnętrzne orbitale atomu centralnego rozszczepiają się. Pokrywanie się orbitali p ligandów O^{-2} z orbitalami atomów centralnych, tzn. d od Cu⁺¹, Cu⁺² i Cu⁺³ oraz z orbitalami p od Y⁺³ i Ba⁺² prowadzi do tworzenia się orbitali molekularnych, przy czym wkład dwóch ostatnich jonów jest niewielki. Z diagramu DOS wynika, że największe udziały wnosi miedź Cu 3d i tlen O 2p (bonds dominate).

Położenie powstałych pasm energetycznych i wielkość przerwy energetycznej zależy też od temperatury i zawartości tlenu w YBCO [21]. Badania i obliczenia struktury elektronowej YBCO dały podstawy pod wysunięcie koncepcji o możliwości wystąpienia efektu nadprzewodnictwa w związkach o podobnej strukturze elektronowej. Wybór padł na związki fluoru zawierające srebro na różnych stopniach utlenienia (fluoroargentate [22]). Jak na razie nie stwierdzono w tego typu związkach własności nadprzewodzących.

$Bi_2Ca_2SrCu_2O_{8+\delta}(BSCCO)$

Struktura krystaliczna

W układzie Bi-Sr-Ca-Cu-O występuje szereg zwiazków o różnym stosunku molowym metali, Bi₂Ca₂Sr_{n-1}Cu_nO_{2n+4+δ} (dla n=1, 2 i 3). Struktura krystaliczna miedzianów bizmutowych obejmuje centralne podwójne warstwy tlenowo-miedziowe. rozdzielone przez metale ziem alkalicznych. Jest to szczególnie charakterystyczna struktura warstwowa, w której warstwy CuO₂ są otoczone przez grupy SrO i dalej przez dwie grupy BiO. Występowanie podwójnych poziomów CuO₂ (rozdzielonych przez Ca) nadaje temu związkowi (Bi-2212) miano "dwuwarstwowego" w odróżnieniu od trójwarstwowego (Bi-2223) z trzema i jednowarstwowego (Bi-2201) z jednym poziomem. Warstwy CuO₂ razem z atomami Ca tworzą neutralne bloki (CaCuO₂)_n zdolne oddziaływać z warstwami BiO, które mają deficyt tlenu (BiO_x). Prowadzi to do dysproporcji ładunku wzdłuż osi c.

Dla miedzianu Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} można napisać następującą sekwencję ułożenia atomów w komórce elementarnej: BiO-SrO-CuO₂-Ca-CuO₂-SrO-BiO. Atomy bizmutu są sześciokrotnie skoordynowane z tlenem (BiO₆). Gdy w Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} indeks tlenowy wynosi δ =0, to tlen całkowicie zapełnia pozycje O(4) i O(5), a bizmut występuje jako Bi⁺³. Dla wysokiego indeksu tlenowego δ =1,5 bizmut występuje w postaci Bi⁺³ i Bi⁺⁵. Przy niskiej zawartości tlenu w miedzianie, np. dla δ =-2, pozycje O(5) są całkowicie puste - rys.1.

Należy dodać, że poznanie struktury BSCCO dało punkt wyjścia do poszukiwań dalszych wielowarstwowych miedzianów. Wysiłki te zostały uwieńczone powodzeniem, gdy spreparowano miedziany talu, np.: Tl₂BaCaCu₃O₁₀ [23] i rtęci, np.: HgBa₂Ca₂Cu₃O₉ [24].

Struktura elektronowa

Warstwy BiO (dokładniej Bi₂O₂) w sieci miedzianu mogą przyjmować dodatkowy tlen (δ >0), tzn. może wystąpić mieszana wartościowość bizmutu (interkalacja dodatkowego tlenu do warstwy [25]). Przypuszcza się, że BiO₆ wprowadza dodatnie dziury do warstw CuO₂, gdzie zostają one zakotwiczone.

Gdy przyjmie się, że w stanie podstawowym miedź występuje jako Cu²⁺, to w komórce elementarnej Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ znajduje się 100 elektronów: 4 z $6s^26p^0Bi + 8 z 4p^4Sr + 6 z 3p^6Ca + 18 z 3d^9Cu + 64 z 2p^62s^2O = 100.$

Wśród wiązań utworzonych przez elektrony dominują wiązania Cu-O (Cu 3d i O 2p), przy czym wiązanie Bi-O (Bi 6p i O 2p) wnosi również znaczący wkład energii. Ponieważ elektrony są przekazywane z grupy Cu-O do grupy Bi-O, więc tę ostatnią traktuje się jako zbiornik elektronów [26]. Na schemacie obrazującym dominujące wiązania Cu-O (rys.3a) należy dodać gęstości wprowadzone przez Bi-O (rys.3 b).



Rys. 3a. Schemat struktury elektronowej miedzianu

Rys. 3b. Rozkład gęstości elektronowej (DOS) dla BSCCO [26] Fig. 3b. Density of states for BSCCO

Fig. 3a. Schematic electronic structure of cuprate

Jednostki Bi-O odgrywają w BSCCO podobną rolę jak łańcuchy Cu-O w YBCO, a mianowicie umożliwiają tworzenie dziur elektronowych w piramidach CuO₂. Upoważnia to do stwierdzenia, że w miedzianie nośnikami transportującymi ładunki elektryczne są dziury elektronowe (holes dominate the electricał transport [27]).

1.5. Analiza termodynamiczna stanu nadprzewodzącego

Obszar występowania stanu nadprzewodzącego jest ograniczony od góry wartościami parametrów krytycznych. Dla temperatury niższej od T_c i dla pola magnetycznego niższego od H_{c2} funkcje termodynamiczne YBCO zależą również od natężenia pola magnetycznego i równanie stanu obejmuje cztery wielkości intensywne: ciśnienie p, temperaturę T, objętość V i pole magnetyczne H:

$$f(p, T, V, H) = 0$$
 (1)

Z tej czwórki zmiennych jako zmienne niezależne wybiera się trzy, np.: temperaturę, objętość i pole magnetyczne.

Podstawowa zależność ujmuje wpływ pola magnetycznego na ciepło właściwe

$$c_{p,s} - c_{p,n} = \frac{V_s T_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)^2 \tag{2}$$

gdzie symbole s i n oznaczają odpowiednio stan nadprzewodzący i stan nienadprzewodzący (normalny), V_s objętość fazy nadprzewodzącej, H_c wartość pola krytycznego.

W tablicy 5 zestawiono wszystkie funkcje termodynamiczne związane z występowaniem materii w fazie nadprzewodzącej. Materia w fazie nadprzewodzącej ma mniejszą entropię aniżeli w fazie nienadprzewodzącej. Po przyłożeniu pola magnetycznego (mniejszego od wartości krytycznej) przejście fazowe: faza nadprzewodząca - faza nienadprzewodząca przebiega z poborem ciepła (przemiany I rodzaju). Potencjał termodynamiczny materiału w fazie nienadprzewodzącej jest o człon

$$\frac{H_c^2}{8\pi}V_s$$

większy aniżeli w stanie nadprzewodzącym.

23

(3)

Także w stanie nadprzewodzącym zasadnicze znaczenie ma zależność pomiędzy ciepłem właściwym i temperaturą. Jako szczególną własność fazy nadprzewodzącej należy zauważyć skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej T_c.

Z tym klasycznym podejściem termodynamicznym spójna jest teoria GL (Ginzburg, Landau, Abrikosov), dająca fenomenologiczny opis nadprzewodnictwa. Zgodnie z teorią GL energia swobodna w stanie nadprzewodzącym jest równa energii swobodnej w stanie nienadprzewodzącym powiększonej o wielomian parametru porządku Ψ (funkcja falowa makroskopicznego skwantowanego stanu par Coopera [30]). Z kolei, bezwymiarowy parametr κ pozwala na przeliczenie wartości krytycznych pola magnetycznego – termodynamicznej wartości H_c i rzeczywistych wartości H_c i H_c (tabl.5).

Analizę termodynamiczną stanu nadprzewodzącego przeprowadzono dla głównego przedstawiciela nadprzewodników wysokotemperaturowych – YBCO (YBa₂Cu₃O_{7- δ}) [29]. Wprawdzie w układzie Y-Ba-Cu-O występują aż 34 związki chemiczne [28], to właśnie faza YBCO o wzorze YBa₂Cu₃O_{7- δ} zasługuje na szczególną uwagę z racji swoich własności nadprzewodzących.

Dla temperatur $T < T_c$ i pod nieobecność pola magnetycznego nie można fizykalnie zrealizować przemiany: faza nadprzewodząca-faza nienadprzewodząca. Można natomiast obliczyć dla takiej hipotetycznej przemiany zmiany funkcji termodynamicznych, przyjmując, że gdyby faza nienadprzewodząca istniała w temperaturach poniżej T_c , to wyrażenie na c_p dla tych temperatur byłoby takie samo jak dla zakresu temperaturowego, w którym faza nienadprzewodząca jest trwała. Założenie to pozwala ekstrapolować zmiany funkcji towarzyszącej przemianie do zakresu temperatur niższych.

W tablicy 5 pokazano też graficzne przebiegi funkcji termodynamicznych dla YBCO [29].

Objaśnienia symboli użytych w tablicy 5.

Wielkości termodynamiczne

Cp	ciepło właściwe
Go	entalpia swobodna
\mathbf{H}^{o}	entalpia
H _c	pole magnetyczne
р	ciśnienie
μ°	potencjał chemiczny
So	entropia
Т	temperatura
V	objętość

Indeksy

S	stan nadprzewodzący
n	stan nienadprzewodzący
С	wartość krytyczna

Tablica 5

[H2 -H2]*V. He termodynamiczne krytyczne pole magnetyczne, He krytyczne pole magnetyczne, V, objętość fazy nadprzewodzącej, k parametr Ginzburga-Landaua 87 (magnetostriction) TST Przemiana I rodzaju H - T - 0.2°μΔ $G_n^\circ - G_n^\circ = \frac{V_s}{4\pi} \int_H^{Hc} H dH = \Delta G_{s,n}^\circ = -$ 10 10 w polu magn.: Przemiana fazowa: faza nienadprzewodząca 🔔 faza nadprzewodząca V,H,T dHe Th V,H, dHe Th dHe dp 47 $\Delta V^{*}{}_{*a} = \frac{V_{s}H_{c}}{V}$ 47 47 $\Delta H^{0}{}_{1:0} =$ AS" = n = nienadprzewodzącym (normalnym) jest większy niż w wystepuje żaden efekt cieplny. W polu magnetycznym Entropia fazy nadprzewodzącej jest większa niż fazy Pod nieobecność pola magnetycznego w T_c nie normalnej. Stopień uporządkowania fazy nadprzeprzemiana faza nadprzewodząca - faza normalna Potencial termodynamiczny substancji w stanie wodzącej jest większy aniżeli dla fazy normalnej. Zmiana funkcji termodynamicznej związana jest z poborem ciepła. stanic nadprzewodzącym. pre-2 lindry. Entalpia swobodna 100 Cieplo wlaściwe Entalpia Tencentra, K Entropia Objętość 8 $\left(\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{he} = \frac{1}{T(V_n - V_e)}\right)$ 2 28 Limo'w2 $[\Delta c_{p,s,u}]_{T_c} = -\frac{V_x T_c}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right]_{T_c}$ $[\Delta \mu^{\circ}{}_{sa}]_{Tc} = 0$ $(\Delta H^{\circ}_{n-n})_{T \in O}$ $(\Delta S^{\circ}_{s,a}]_{Tc} = 0$ $[\Delta V^{\circ}_{sn}]_{Tc} = 0$ $[\Delta c_{p,un}]_{T_c} \neq 0$ Ginzburg-Landau: $\frac{V_s T_c}{8\pi \kappa^2} [(\frac{dH_{c2}}{dT})^2]_{Tc}$ $H_{c1} = (\sqrt{2^* \kappa})^{-1*} H_c^* (ln\kappa + const)$ Rutgers: $H_{c2} = \sqrt{2^* \kappa^* H_c}$ T=T Przemiany II rodzaju Thursd T [Acp.sea] Tc = bez pola magn .: T<T. $= H_0^\circ - H_0^\circ = \Delta H_0^\circ H_0^\circ$ Son-Sou = ASoun = $\mu^{\circ}_{n} - \mu^{\circ}_{n} = \Delta \mu^{\circ}_{n,n} =$ $\Delta H^{\circ}_{*,n}(0) + |\Delta C_n|$ Von - Vos = ΔVos AHon-T*ASon Th Ac para

1.6. Analiza termodynamiczna układu Y-Ba-Cu-O

Z kolei dla temperatur powyżej temperatury pokojowej pierwszorzędne znaczenie ma zależność pomiędzy trzema wielkościami: zawartością tlenu δ , temperaturą T i prężnością cząstkową tlenu pO₂. Zależność ta pozwala określić, jaką zawartość tlenu może osiągnąć związek YBa₂Cu₃O_{7- δ} w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu tlenu. Badania termograwimetryczne w stałej temperaturze pozwoliły na doświadczalne znalezienie takiej zależno ści - rys.4. Dla stałej temperatury ustaliła się wartość zmiany masy, którą przeliczono na parametr δ .

Z termodynamicznego punktu widzenia, dla uzyskania wysokiego stopnia utlenienia (naładowania tlenem) fazy YBa₂Cu₃O₇₋₈ w powietrzu należy prowadzić proces utleniania w temperaturach poniżej 700 K. Ponieważ jednak przebieg procesu jest w tych warunkach zbyt powolny, optymalna temperatura wynosi ok. 450-500°C.

Przy ogrzewaniu YBa₂Cu₃O₇₋₈ do wysokich temperatur przebiegają dwie reakcje:

$$YBa_{2}Cu_{3}O_{7,\delta} = YBa_{2}Cu_{3}O_{7,\tau} + (\tau - \delta)/2 O_{2}$$
(I)

Reakcja endotermiczna (I) przebiega w powietrzu w zakresie temperatur pomiędzy ok. 500 i 1015°C. W tej temperaturze ma miejsce reakcja perytektyczna:

$$2YBa_2Cu_3O_{7-\tau} = Y_2BaCuO_5 + \{3BaO + 5CuO_x\} + (6 - 2\tau - 5x)/2O_2$$
(II)

Reakcji (II) towarzyszy silny efekt endotermiczny, którego wartość w oparciu o własne pomiary DTA oszacowano na 222 J/g [31].

Diagram &-T-pO2

W oparciu o równowagowe zależności δ -T-pO₂ wespół z wynikami analizy fazowej konstruuje się diagramy obrazujące obszary występowania poszczególnych faz. W pierwszym rzędzie są to diagramy w układzie współrzędnych: prężność cząstkowa tlenu pO₂-temperatura T (lub jej odwrotność) lub też parametr δ - temperatura T, a obrazujące równowagę reakcji (I) - rys.4.



Rys.4. Zależność pomiędzy temperaturą i parametrem δ dla YBCO przy pO₂=0,21 bar Fig.4. Relationship between temperature and oxygen content of YBCO at pO₂=0,21 bar

Diagramy tego typu można znaleźć w licznych pracach [32, 33, 34].

Przebieg uzyskanej krzywej sigmoidalnej (rys.4) można opisać przy wykorzystaniu termodynamiki defektów punktowych [35]. Reakcja utleniania YBCO ("ładowanie tlenem") – odwrotna do reakcji (I) – może być zapisana jako reakcja defektowa (zgodnie z nomenklaturą

Krögera-Vinka) pomiędzy elementami struktury krystalicznej $YBa_2Cu_3O_{7.\delta}$ i gazowym tlenem [36, 37]:

$$O_2 + 2V_O = 2O_O^* \tag{III}$$

gdzie: v_o i O_o^* - wakansja (luka) tlenowa i atom tlenu na pozycji tlenu O(1) w łańcuchu. Stosując dla reakcji (III) prawo działania mas, jak również biorąc pod uwagę, że $v_o = \delta$ i $O_o^* = 1 - \delta$, uzyskuje się dla stałej temperatury liniową zależność pomiędzy logarytmem z cząstkowej prężności tlenu i logarytmem z wyrażenia (1- δ)/ δ (mass-action term [36]), które po rozwikłaniu prowadzi do zależności sigmoidalnej - podobnej do tej jak na rys.4. Wyznaczona na tej podstawie wartość entalpii utleniania wynosi Δ H(III)=-59,3 kJ/mol.

Modele reakcji utleniania $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mogą być także przedstawiane jako proces generowania dziur [36, 37]:

$$O_2 + 2V_0^{\bullet\bullet} = 2O_0^x + 4h^{\bullet}$$
 lub $O_2 + 2V_0 = 2O_0'' + 4h^{\bullet}$ (IIIa)

gdzie: Vo" - dodatnio naładowana wakansja (luka) tlenowa,

 $O_0^{\prime\prime}$ - dwuujemny jon tlenu,

 h^{\bullet} - dodatnio naładowana dziura, $[h^{\bullet}] = 1 - 2\delta$ [36].

W pierwszym przypadku jako przeważające przyjmuje się cząstki zjonizowane [38], podczas gdy drugi model zakłada, że nie zajęte przez tlen miejsca w łańcuchu nie są obdarzone ładunkiem [37].

Występowanie w sieci krystalicznej dodatnio naładowanych defektów (luk i dziur) jest związane, przy spełnieniu warunku elektroneutralności, z obecnością dalszych defektów o ładunku przeciwnym [36, 37, 38].

Diagram δ-T

Druga grupa diagramów (nazywana też pseudobinarnymi diagramami) uwzględniająca skład fazowy i liczne reakcje pomiędzy składnikami skondensowanymi i tlenem jest realizowana też w układzie współrzędnych temperatura T – parametr δ lub zawartość tlenu – 7- δ dla YBCO i 8+ δ dla BSCCO (rys. 5).

Punktem wyjścia dla konstrukcji diagramu pseudobinarnego są wyznaczone przebiegi krzywych TG dla związku YBa₂Cu₃O_{7- δ} o różnych wartościach δ , oraz odpowiadające przebiegi krzywych DTA i wyniki rentgenowskiej analizy fazowej - otrzymane dla zadanych prężności cząstkowych tlenu - rys. 5 [39, 41]. Z tego diagramu można odczytać szczególnie ważną informację o obszarze trwałości fazy YBa₂Cu₃O_{7- δ}. Faza ta np.: w powietrzu jest termodynamicznie stabilna poniżej ok. 960°C i powyżej ok. 820°C. Z faktu tego wynika praktyczny wniosek dla preparatyki. Prowadząc syntezę YBa₂Cu₃O_{7- δ}, np.: w temperaturze 950°C niekorzystne jest jej powolne ochładzanie, bo wchodzi się w obszary występowania innych faz.

Pseudobinarny diagram fazowy dla $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ pokazuje obszar trwałości tej fazy oraz przylegające do niego obszary wielofazowe. W pracy [42] dla fazy 2212 zestawiono 11 obszarów czterofazowych, 5 obszarów trójfazowych. Inne przykłady pseudobinarnych diagramów fazowych dla miedzianów można znaleźć w literaturze [41].



Fig. 5a. Pseudobinary phase diagram of YBCO Fig. 5b. Pseudobinary phase diagram of BSCCO

Układy równowag fazowych

Trzecia najważniejsza grupa diagramów fazowych jest przedstawiana w układzie współrzędnych skład - temperatura i jest konstruowana na drodze eksperymentalnej [43, 44] albo też w wyniku obliczeń na bazie danych termodynamicznych [45].

Na rys. 6 zaprezentowano użyteczne przekroje dla substancji YBa2Cu3O7.6 i Bi2Sr2CaCu2O8+8. Położenie punktów niezmiennych (invariant points) na tych diagramach zależy od prężności cząstkowej tlenu.





Fig. 6a. Phase diagram of YBCO



Dla YBa₂Cu₃O_{7-δ} wartości charakterystycznych temperatur (zaczerpnięte z literatury [46] i wyznaczone eksperymentalnie [39]) zestawiono w tabl.6.

Dla reakcji poniższych można dla założonej temperatury wyznaczyć równowagową prężność tlenu, np.: w temperaturze 850°C w reakcji el osiąga się prężność cząstkową tlenu wynoszącą 560 Pa [48].

Tablica 6

Temperatura, °C	Punkt niezmienny	Reakcja	Dane literaturowe, °C
910	e1	123+011+001→L	890
916	e2	011+001→L	920
941	p1	123+001→211+L	940
957	p2	211+001→202+L	975
1004	p3	123+011→211+L	1000
1010	e3	211+011→L	1000
1015	ml	123→211+L	1015
1015	m2	011→L	1015
1031		001→002	1026
1044	p4	211+202→200+L	
1274	m4	211→200+L	1270

Punkty niezmienne w układzie YO_{1.5}-BaO-CuO

gdzie: 123 -	YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈
--------------	---

011		D O O
(1)	-	Bat inch
	_	

001 - CuO

211 - Y2BaCuO5

202 - Y₂Cu₂O₅

200 - Y₂O₃

001 - CuO

L

002 - Cu₂O

faza ciekła {BaO-CuO_x} z nieznaczną ilością rozpuszczonego YO_{1.5}.

Znajomość tych punktów charakterystycznych jest potrzebna do prowadzenia procesu spiekania nadprzewodników.

Dla BSCCO temperatury topnienia poszczególnych związków zestawiono w tabl.7. Jest charakterystyczne, że wraz ze wzrostem udziału miedzi w związkach maleje ich temperatura topnienia.

				Tablica	1
Punkty	szczególne	w	układzie	Bi-Sr-Ca-Cu-O	

Faza	Skrót	Temp. topnienia
Bi2Sr2CuO6	2201	910 °C
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	2212	883 °C
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	2223	850 °C
Bi ₂ CuO ₄	2001	845 °C
Ca ₂ CuO ₃	0021	1350 °C
(Sr,Ca)CuO ₂	005051	1080 °C
(Sr,Ca) ₃ Bi ₂ O ₆	2210	
Sr14Cu24O41	001424	1010 °C

Należy dodać, że w związkach BSCCO może występować zmiana stosunku molowego metali, np. Bi_{2-x}Sr_{3-y}Ca₂Cu₂O₈ (-0,1<x<0,4, 0,6<y<2), Bi_{2-x}Pb_xSr_{2-y}Ca_{2+y}Cu₃O₁₀ (0<x<0,4, 0,6<y<2), a przez to zmiany w położeniu punktów topnienia.

Tworzenie się faz nadprzewodzących (2212 i 2223) obrazują dwie następujące reakcje [47]:

$$Bi_2Sr_2CuO_6 + 0.5Ca_2CuO_3 + 0.5CuO = Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$$
 (IV)

$$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 + 0.5Ca_2CuO_3 + 0.5CuO = Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$$
(V)

Przy wytwarzaniu ceramiki BSCCO z wykorzystaniem spiekania w układzie występuje wiele faz: miedziany metali ziem alkalicznych, bizmutany, tlenki miedzi oraz faza ciekła.

Tworzenie się fazy ciekłej L można zobrazować przez następujące reakcje [42]:

$$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 \rightarrow Bi_2Sr_2CaCuO_6 + Sr_3Bi_2O_6 + L + O_2$$
(VI)

$$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 \rightarrow Ca_{2-x}Sr_xCuO_3 + Sr_3Bi_2O_6 + L + O_2$$
(VII)

$$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 \rightarrow Ca_{1-x}Sr_xCuO_2 + Ca_{2-x}Sr_xCuO_3 + L + O_2$$
(VIII)

Generalnie podczas przebiegu wymienionych reakcji tworzy się fazy ciekła, mieszanina faz stałych i wydziela się pewna ilość tlenu. Przykładowo, faza 2223: $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ powyżej 850°C pozostaje w równowadze z: $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, Ca_2CuO_3 , $Sr_{14}Cu_{24}O_4$, CuO, Ca_2PbO_4 , $(Pb,Bi)_4(Sr,Ca)_5CuO_{10}$ i z fazą ciekłą [49].

Tworzenie się wielofazowych mieszanin poważnie utrudnia możliwości otrzymania jednofazowej ceramiki bizmutowej.

Literatura do rozdz. 1

- 1. M.C. Flemings, S. Suresh, MRS Bulletin, Nov. (2001) 918-924.
- G. de With, in Materials Science and Technology, Vol. 17A, Processing of Ceramics, (R.W. Cahn, P. Hausen, E.J. Kramer, eds.), VCH, Weinheim 1996.
- 3. R. Pampuch, Budowa i własności materiałów ceramicznych, Wyd. AGH, Kraków 1995.
- J. Nagamatsu, N. Nagakawa, T. Muranaka, Y. Zonitani, J. Akimitsu, Nature 410 (2001) 63-64.
- 5. K. Yakada, H. Sakural, E. Takayama-Muramachi, F. Izumi, R. Dilanian, T. Sasaki, Nature 422 (2003) 53-55.
- 6. R. Scholder, U. Vodelskow, Z. anorg. Allg. Chemie 266 (1951) 256-268.
- 7. C. Michael, B. Raveau, J. Solid State Chem. 43 (19982) 73-80.
- 8. J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B. Condensed Mater. 64 (1986) 189-193.
- 9. F. Sicking, J. Fröhlingsdorf, Phys. Blätter 57 (2001) 57-60.
- 10. Y.Shiohara, A. Endo, Mater. Sci. Eng. R19 (1997) 1-86.
- 11. www.wissenschaft.de/sixcms/detail.phy?id=103864
- 12. W. Buckel, Supraleitung, VCH, Weinheim 1990.
- 13. J. Stankowski, B. Czyżak, Nadprzewodnictwo, WNT, Warszawa 1999.
- 14. H.-B. Zhang, H. Sato, Physica C 214 (1993) 265-271.
- 15. J. Hauck, K. Mika, Prog. Solid State Chem. 28 (2000) 1-200.
- 16. R.J. Cava, Spektrum der Wissenschaft, Okt. (1990) 118-126.
- 17. J B. Goodenough, A. Manthiram, J. Solid State Chem. 88 (1990) 115-139.

- 18. T.V. Ramakrisman, C.N.R. Rao, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4414-4423.
- J. Fink, in Earlier and Recent Aspects of Superconductivity, (J.G. Bednorz, A. Müller, Eds.) Springer, 1990, s. 377.
- 20. L.F. Mattheiss, D.R. Hamann, Solid State commun. 63 (1987) 395-399.
- 21. J. Molenda, T. Bak, A. Stokłosa, Physica C 207 (1993) 147-158.
- 22. W. Grochała, R. Hoffmann, Angew. Chemie, 113 (2001) 2816-2859.
- 23. Z.Z. Sheng, C. Almasun, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 937-944.
- 24. M. Hirabayashi, K. Tokiwa, M. Tokumoto, H. Ihara, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1206-L1207.
- 25. J. Goodenough, Supercond. Sci. Technol.3 (1990) 26-37.
- 26. R.P. Gupta, M. Gupta, J. Phys.: Condens. Matter. 1 (1989) 1543-1549.
- T.E. Jones, W.C. McGinnis, R.D. Boss, E.W. Jacobs, J.W. Schindler, C.D. Rees, in Chemistry of High-Temperature Superconductors, (D., Nelson, T. George, Eds.) American Chemical Society, 1968, s.155-163.
- G.K. Moiseev, S.I. Zaitseva, N.I. Ilyinych, N.A. Vatolin, J. Sestak, Therm. Acta 217 (1993) 309-316.
- 29. J. Plewa, H. Altenburg, J. Hauck, M. Ueltzen, Metalurgia i Odlewnictwo 17 (1991) 95-111.
- 30. A.A. Abrikosov, Physikalische Blätter 57 (2001) 61-63.
- J. Plewa, D. Kohler, H. Koch. U. Boshe-Plois, D. Stoffels, S. Cherepov, J. Hauck, H. Altenburg, Peritektische Zersetzung von YBa₂Cu₃O_{7-τ}, Verbundtreffen: Verfahrensentwicklung zur Herstellung von texturierten HTSL-Massivmaterialien, 4.-6. Mai 1994, Schwarzburg, Proc.
- 32. T. Lindemer, J.H. Hunley, J.E. Gates, A.L. Sutton, J. Brynestad, C.R. Hubbard, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1775-1788.
- K. Conder, J. Karpiński, E. Kaldis, S. Rusiecki, E. Jilek, Physica C 196 (1992) 164-170.
- K. Borowiec, J. Przyłuski, K. Kolbrecka, Eur. J. Solid Inorg. Chem. 27 (1990) 333-345.
- 35. H. Schmelzried, Reakcje w stanie stałym, PWN, Warszawa 1978, s.31.
- 36. P. Karen, A. Kjekshus, Phase diagrams and thermodynamic properties, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 30, (K.A. Gschneidner, Jr, L. Eyring, M.B. Maple, eds.), Elsevier Science, New York 2000, 229-373.
- 37. A. Stokłosa, J. Molenda, T. Bak, Solid State Ionics 51 (1992) 27-40.
- 38. J. Maier, H.L. Tuller, Phys. Rev. B 47 (1993) 8105-8110.
- 39. J. Plewa, H. Altenburg, J. Hauck, Z. Metallkd. 84 (1993) 652-658.
- 40. J. Hauck, S. Chernyaev, J.L. MacManus-Driscoll, K. Mika, Physica C 282-287 (1997) 2413-2414.
- 41. J. Hauck, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1434-39.
- 42. K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich, G. Petzow, Z. Matallkde. 81 (1990) 836-842.
- 43. J.D. Whitler, R.S. Roth (General Editors), Phase diagrams for high Tc superconductors, American Ceramic Society, Westerville, 1991.
- 44. Y. Shiohara, E. Goodilin, Single-crystal growth for science and technology, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.30, (K.A. Geschneider, L. Eyring, M.B. Maple Eds.), Elsevier Science, 2000, 67-273.
- 45. B.-J. Lee, D.N. Lee, J. Am. Ceram Soc. 72 (1989) 314-319 i 74 (1991) 78-84
- 46. T. Aselage, K. Keefer, J. Mater. Res. 3 (1988) 1279-1291.
- 47. P. Majewski, J. Mater. Res. 15 (2000) 854-870.
- 48. B.T. Ahn, V.Y. Lee, R. Beyers, T.M. Gür, R.A. Higgins, Physica C 167 (1990) 529-534.
- 49. P. Majewski, F. Aldinger, PdN-Ch, 3 (1999) 25-32.

2. ANALIZA TERMICZNA (TA)

Metody analizy termicznej (TA) obejmujące termograwimetrię (TG), termiczną analizę różnicową (DTA), dylatometrię (DL), termodyfraktometrię (TXRD), termoelektrometrię (DEA) i inne polegają na rejestracji odpowiedzi układu badawczego na zmianę temperatury. Przy wzrastającej albo opadającej temperaturze mierzy się zmianę masy (TG) – wywołaną np. odpędzaniem lotnych produktów reakcji, różnicę temperatur pomiędzy reagującą próbką i obojętnym wzorcem (DTA), zmianę rozmiarów próbki (DL), zmianę składu fazowego (TXRD) oraz zmianę oporu elektrycznego (DEA). Przy czym lista metod analizy termicznej jest jeszcze szersza i obejmuje np.: EGA – analizę wywiązujących się gazów, TOA – termomikroskopię, DMA – badania reologiczne (tabl.8).

Tablica 8

Metody analizy termicznej

Metoda	Skrót	Wielkość mierzona/analizowana
termograwimetria*	TG (TGA)	zmiana masy
termiczna analiza różnicowa	DTA	różnica temperatur pomiędzy próbką i inertnym wzorcem
skaningowa kalorymetria różnicowa	DSC	różnica strumieni ciepła pomiędzy próbką badaną i wzorcową
analiza termomechaniczna (w tym dylatometria)	TMA	wydłużenie/skurcz, twardość, wł. elastyczne (moduł Younga) i plastyczne (pełzanie)
dynamiczna analiza termomechaniczna	DMA	własności reologiczne, np. lepkość
wysokotemperaturowa analiza rentgenowska	TXRD	refleksy na rentgenogramie
wysokotemperaturowe pomiary oporności	DEA	opór elektryczny
mikroskopia wysokotemperaturowa pomiar przewodności cieplnej spektroskopia masowa**	TOA LFA MS	własności optyczne (np.: kształt ziaren) własności cieplne masa atomowa i cząsteczkowa produktów
furierowska analiza w podczerwieni**	FT-IR	gazowych refleksy na spektrogramie

* często jako kombinacja, np. STA: TG/DTA lub TG/DSC

** metody emisyjne (EGA) często w kombinacji z TG, np.TG - MS, FT-IR - TG

Wymienione metody badań termicznych umożliwiają badania określonych procesów fizykochemicznych. W ogólności, można dokonać podziału tych procesów na te, które przebiegają bez zmiany składu chemicznego (przemiany fizyczne) i na te, w których ma miejsce taka zmiana (reakcje chemiczne). Jeżeli w przypadku reakcji chemicznych wśród reagentów występuje faza gazowa, to w wyniku można się spodziewać zmian masy - rejestrowalnych metodą TG (tabl.9).

Tablica 9

		• • •	1.	A
H 10 7117	tormiczno	1 70610601/9719	analizy	termicznei
I'LCOLV		I Zaslusu waina	anante	LUI IIIIULIIU

Przemiana	Metoda					
	TG	DTA i DSC	TMA	TXRD	DEA	TOA
przemiany fizyczne						
- przemiany fazowe polimorficzne		•	•	•		•
- przemiany fazowe II rodzaju	0.31		•		•	
- przemiana szklista			•		•	
- ogrzewanie / chłodzenie	1921		•	•		
- spiekanie		100	•		-	•
- topnienie	100			•	•	•
- sublimacja			10,000			-
- absorpcja			1000			
- adsorpcja / desorpcja						
- krystalizacja	-		-	•		•
reakcje chemiczne						
- reakcje w fazie gazowej (np.: na						
katalizatorach)		1.0.4	11			
- desolwatacja				•		•
- kalcynacja						•
- rozkład			_			•
- utlenianie / redukcja	•		•	•		•
- reakcje w fazie stałej bez fazy gazowej				•		
- reakcje w fazie stałej z fazą gazową				•		
 reakcje w fazie stopionej 	1000		1200	-		

TG - dla procesów ze zmianą masy DTA/DSC - dla procesów z efektem cieplnym

2.1. Budowa termoanalizatora

W zasadzie schemat konstrukcji większości aparatów do analizy TG/DTA lub DSC jest podobny. W piecu wyposażonym w odpowiednie sterowanie umieszczony jest nośnik z próbką - nośnik zawierający sensory temperatury i połączony z czułą wagą.

Atmosfera gazowa w przestrzeni reakcyjnej pieca jest kontrolowana i w najprostszym przypadku jest to ustalony przepływ gazu. Odpowiedni sensor analizuje zmiany własności mierzonej, co w postaci sygnału elektrycznego przekazywane jest do układu pomiarowego (rys.7). Tym sygnałem jest przede wszystkim temperatura, różnica temperatur pomiędzy próbką i wzorcem, zmiana masy albo zmiana rozmiarów próbki. Może to być również zmiana oporności elektrycznej, czy też wytrzymałości mechanicznej.

Zasady metod TG (termograwimetria), DTA (termiczna analiza różnicowa) i DL (dylatometria) są opisane w wielu interesujących książkach [1-7]. Budowa i możliwości aparatury używanej do analizy termicznej stale się zmieniają, tak że uzyskuje się więcej informacji dla interpretacji odpowiednich krzywych termicznych. Przez jednoczesny pomiar kilku zmieniających się wielkości, a dokładniej przy pomiarze ubytku masy lepsze możliwości interpretacyjne daje analiza wydzielających się gazów.

Oprócz informacji jakościowych precyzyjne metody analizy termicznej, przy zastosowaniu wzorców, standardów i kalibracji, dostarczają wartości wielkości fizykochemicznych. Jest to zwłaszcza możliwe przy szczególnie odpowiedzialnej obsłudze aparatów do analizy terpaz do analizy

c

orzeoly

typiel z

inertna

substancia

micznej, polegającej na stałym i krytycznym sprawdzaniu, kontrolowaniu i kalibrowaniu



2.2. Praktyka analizy termicznej TA (możliwości i ograniczenia)

do wag

piec 0

termoelementy

0

0

Użytkowanie aparatury do analizy termicznej zostało w praktyce uporządkowane przez wprowadzenie norm: definiujących podstawowe pojęcia [8], zalecających kalibrację [9] i sposoby badań [10,11] oraz proponujących określone procedury opracowywania wyników [9-11].

Jednym z ważniejszych zaleceń ICTA i ujętych w normie [7] jest sposób wyznaczania temperatury przemiany. Jako temperaturę przemiany przyjmuje się ekstrapolowaną wartość początku piku DTA, wyznaczoną na przecięciu stycznej do ramienia piku ze styczną bazową rys. 8. Wielkość ta, czyli ekstrapolowana temperatura początku piku (T onset) odpowiada wartości równowagowej (dla szybkości ogrzewania zmierzającej do zera), a temperatura wierzchołka piku (T piku) jest wielkością kinetyczną - silniej zależną od warunków pomiaru.





Generalnie analiza termiczna przebiega w warunkach nierównowagowych, ponieważ wraz ze zmianą temperatury zmieniają się warunki przebiegu procesu. Z tego też powodu dochodzi stale do mniej czy bardziej znaczącego wpływu warunków pomiarów na uzyskiwane wyniki.

urządzenia.

Występowanie w próbce gradientów temperaturowych i stężeniowych jest w zasadzie nie do wyeliminowania. Obydwa wymienione efekty przybierają na znaczeniu przy wzroście szybkości ogrzewania, przy zwiększaniu naważki próbki i przy złej przewodności cieplnej materiału próbki.

Wyższa dokładność pomiaru doskonalszych urządzeń i jednoczesny pomiar kilku wielkości dają nowe możliwości. Z zebranego doświadczenia w zakresie analizy termicznej jasne stają się ograniczenia, jakie mają poszczególne urządzenia. Z jednej strony, chodzi o występujace wpływy uboczne, a z drugiej o stosowane procedury kalibracyjne i pomiarowe.

Jako szczególnie charakterystyczne cechy analizy termicznej można wyróżnić: wymianę cjepła pomiedzy piecem i próbka (zwykle w warunkach temperaturowo-dynamicznych), pomiar zmiany własności przez odpowiedni sensor (ze zwłoką w reagowaniu) i celowy dobór parametrów pomiaru. Zwłoka w reagowaniu sensora wraz z zadaną częstością zapisu sygnału jest określana jako stała czasowa urządzenia (time constant). Wielkość ta jest uwzględniana, np.: przy analizie kinetycznej metodą MultiScan. Każda z tych cech charakterystycznych wpływa na przebiegi krzywych analizy termicznej. Do tego dochodzą jeszcze niepożądane efekty wywołane przez próbkę. Zaliczyć tu należy przesuwanie, czy też przewracanie się próbki w tyglu (masywne kawałki), nieoczekiwane rozładowanie statycznego ładunku, przesuwanie się pokrywki tygla na skutek lokalnego wzrostu ciśnienia, czy też pełzanie stopionego materiału po ściankach tygla, a także zdolność próbki do przechładzania (przy ochładzaniu).

W tablicy 10 zestawiono możliwe do stwierdzenia źródła błędów pomiarów termicznych.Część tych błędów udaje się wyeliminować przez odpowiednie działania, np. odejmowanie krzywej wyporu od krzywej pomiarowej TG, dobór identycznych tygli i podobnych objętości próbki i wzorca, standaryzację warunków pomiaru, czy też przestrzeganie jasnych instrukcji co do matematycznego opracowania wyników pomiarów.

Tablica 10

Grupa czynników	Źródło błędów		
wpływy aparaturowe	niestabilne siły wyporu		
and a project with the first state	zmienne z temperaturą siły konwekcji		
	niezrównoważone siły elektrostatyczne		
	kondensacja z fazy gazowej		
na parahabir in nikimi przygadł	brak symetrii pomiędzy wzorcem i badaną próbką		
wpływ parametrów pomiaru	turbulentne przepływy (zbyt duży przepływ gazu)		
	zanieczyszczenia		
	reakcje z materiałem tygla		
	stopień upakowania próbki w tyglu, wielkość ziaren*		
	"biografia próbki"*		
	różne wielkości naważki		
	efekt spiekania się ("premelting")		
wpływ obróbki wyników	różne sposoby interpretacji krzywych*		

Czynniki wywołujące blędy w pomiarach termicznych

W praktyce krzywe termograwimetryczne (TG) są też obarczone określonym błędem, ponieważ na próbkę umieszczoną na wadze mogą działać różnego rodzaju siły: np. wyporu, konwekcji i elektrostatyczne, a także mogą występować zakłócenia związane np. z kondensującymi produktami, czy też z turbulentnym przepływem [12].

Na przykład, używana w badaniach termowaga STA 409 (NETZSCH) pozwala na prowadzenie badań TG (dokładność zmiany masy 0,01 mg) i DTA (czułość 1 µV) w zakresie od temperatury pokojowej do ok. 1400°C dynamicznie - ze stałą szybkością ogrzewania lub

chłodzenia, albo statycznie przy założonej temperaturze. Umożliwia też pracę w przepływie i przy wybranym gazie. Konstrukcja urządzenia powoduje, że jest ono wysoko czułe na efekt wyporu, tzn. na skutek zmian temperatury pojawia się rejestrowalna pozorna zmiana masy.

Zgodnie z prawem Archimedesa wypór zależy od geometrii układu (w tym przypadku wielkość i rodzaj tygla), od rodzaju atmosfery gazowej i od gradientu temperatury. Na rys. 9 przedstawiono krzywe TG uzyskane w powietrzu syntetycznym przy ogrzewaniu z szybkością 10 K/min (nośnik TG/DTA, tygle alundowe 1 ml, próbki Al₂O₃ 100 mg). Kształt tej krzywej ulegał zmianie, gdy przepływ gazu - 100 ml/min z jednokierunkowego - rura pieca otwarta u góry, został zmieniony na opływowy - rura pieca zasklepiona u góry. Przedstawione krzywe wskazują, że mierzona pozorna zmiana masy jest wynikiem zarówno efektu wyporu, jak i efektu związanego ze zmianą przepływu gazu przy wzrastającej temperaturze.

Wielkość pozornej zmiany masy - uzyskana w wyniku zjawiska wyporu - osiąga wartości rzędu 1-2 % i dla porównywalnych zmian masy wywołanych reakcją niesie zagrożenia w dokładności. Wprawdzie zastosowana procedura pozwala na wprowadzanie tychże zmian do pamięci i odejmowanie ich przy opracowywaniu wyników pomiarów, to jednak ten zakres pomiarowy na TG należy uznać za mało dokładny. Przeprowadzanie korekty jest też zalecane przez odpowiednią normę (DIN 51006 [8]) przewidującą wyznaczanie tzw. krzywej zerowej.



Fig. 9a. Buoyancy effect for various gas atmosphere



Pochodna krzywej TG, tzw. krzywa DTG ma także ograniczenia. Zmiany rzędu 0,1 mg/min są trudne do interpretacji z powodu silnego rozrzutu punktów w takim przypadku.







Rys. 11. Piki DTA dla substancji wzorcowych [13, 14]

Fig. 11. DTA peaks for reference materials

Biorąc pod uwagę te możliwości termowagi, korzystniej jest pracować przy większych naważkach. Większe naważki to jednak powolniejsza wymiana ciepła. Duże naważki, a więc bardziej reprezentatywne są potrzebne szczególnie w badaniach o charakterze technologicznym.

Z kolei krzywa DTA, tzn. różnica temperatur pomiędzy dwoma tyglami - jeden z substancją wzorcowa, a drugi z substancją badaną, także w przypadku użycia w obu tyglach substancji obojętnej (czysty korund) doznaje przy ogrzewaniu efektu dryfu. Wynika on z różnic w pojemności cieplej obu tygli oraz z różnic w transporcie ciepła pomiędzy ścianką pieca i tyglami. Nieuwzględnianie dryfu może prowadzić do błędnej interpretacji krzywej DTA. Przykładową krzywą obrazującą dryf DTA pokazano na rys.10.Krzywą dryfu także można automatycznie odejmować od krzywej badanej. Jest także możliwe wprowadzanie automatycznej linii bazowej, co powoduje, że części krzywej o stałym nachyleniu uzyskują przebieg poziomy (sztuczna linia bazowa).

Mierzona temperatura musi być okresowo kontrolowana, ponieważ termoelementy ulegają procesowi starzenia, a także przez oddziaływanie chemiczne ich siła termoelektryczna może ulegać zmianie. Ażeby się ustrzec przed tymi niedogodnościami, należy okresowo dokonywać porównania w oparciu o substancje o znanych i dobrze odtwarzalnych temperaturach przemian. Używając zalecanych przez ICTAC substancji, uzyskano zadowalającą zgodność w pomiarze temperatury - rys. 11. Zgodnie z odpowiednią normą (DIN 51007) dla termoelementu typu S (Pt/PtRh10) do temperatury 400°C dopuszczalna odchyłka wynosi 3 K, a dla temperatur do 1500°C aż 7 K. Tak duże dopuszczalne tolerancje w odczycie temperatury nie pozwalają na dokładne określanie temperatury przemiany i dlatego korzystniej jest doświadczalnie wyznaczyć zależność pomiędzy temperaturą rzeczywistą a temperaturą odczytywaną (np.: w oparciu o dane zamieszczone na rys. 11).

Kalibracja temperatury może być rozszerzona o wyznaczanie współczynnika proporcjonalności pomiędzy powierzchnią piku DTA i entalpią przemiany. Taki współczynnik proporcjonalności wyznaczano w oparciu o entalpie topnienia wybranych metali - rys.12. Otrzymana krzywa kalibracyjna nazywana jest też czułością kalorymetryczną. W oparciu o nią można było następnie określać wielkość efektów cieplnych towarzyszących przemianom, w tym i reakcji perytektycznej miedzianów.





Fig. 12. DTA sensitivity curve for determination of reaction heat for the peak area

Wpływ szybkości przepływu i rodzaju gazu na przebieg krzywych analizy termicznej jest związany z procesem wymiany ciepła, np.: w przypadku topnienia Au w atmosferze powietrza i helu (rys.13), albo też z transportem masy, np.: odtransportowanie gazowych produktów reakcji rozkładu (rys. 14). Wartość szybkości przepływu gazu wpływa na powyższe zmiany do określonego poziomu ograniczonego od góry przez możliwości rejestracyjne wagi. Zwiększając przepływ powyżej pewnej wartości, nie obserwuje się już zmian w przebiegu krzywych. Ustalając ten parametr na wybranym poziomie dla pomiarów, pomija się zwykle jego wpływ w interpretacji. W badaniach kinetycznych korzystnie jest znaleźć doświadczalnie zakresy szybkości przepływu gazu, przy których jego zmiana nie wpływa już na przebiegi krzywej TG np.: [15].





Rys. 13a. Pik DTA dla topnienia Au w powietrzu i w helu (100 mg, 10 K/min)



Fig. 13a. DTA peaks for Au melting point at air and He

Fig. 13b. DTA peaks for Au melting point at air and He

Jest więc szczególnie istotne, ażeby prowadzić badania przy uwzględnianiu wybranych standardów (wybrany nośnik, rodzaj tygli, wielkość naważki, rodzaj atmosfery gazowej i określona szybkość ogrzewania) i opracowania prowadzić z użyciem krzywych kalibracyjnych uzyskanych przy tych samych warunkach dla materiału obojętnego.

W wykonanych badaniach przestrzegano stałości parametrów pomiarów: tygle alundowe, naważka 100 mg, przepływ gazu (najczęściej powietrza syntetycznego) 150 ml/min.

W badaniach dylatometrycznych występują również specyficzne niepożądane efekty mogące prowadzić do błędnej interpretacji. Te efekty własne (Artefekte) na krzywej DL mają zwykle postać "schodków" - w wyniku ślizgania się sensora względem twardej powierzchni próbki, zwłaszcza przy stosowaniu bardzo niskich nacisków (badania niepenetracyjne). Inne często obserwowalne zakłócenia wynikają z drgań budynków, co objawia się jako tzw. "wielkie szumy sygnału".











1g. 14b. Effect of gas flow rate on 1G curves for CuO
2.3. Udoskonalone metody TA i nowe propozycje

Co się tyczy interpretacji krzywych analizy termicznej, to wymagają one każdorazowo omówienia (opisu), zinterpretowania i oceny, a także porównania z przykładami znanymi z literatury. Przy czym istnieje zawsze duże niebezpieczeństwo przeprowadzenia błędnej interpretacji, które może być zminimalizowane w oparciu o znajomość danego układu oraz przez badania z użyciem innych metod, a obecnie przez stwarzanie możliwości kombinowanych badań (symultaniczne urządzenia, np. TG-DTA-FTIR albo -MS). W oparciu o analizę składu gazów odlotowych udaje się dokładniej zinterpretować zmiany masy na krzywej TG. Termowagi wyposażone w kwadropulowy spektrometr masowy (TG - MS) czy też w analizator podczerwieni (TG - FT-IR) są tego przykładem. W obu przypadkach jednak poważny problem stanowi sprzężenie gorącej przestrzeni termowagi z chłodną komorą analizatora IR czy też z próżnią w komorze spektrometru MS. Obecnie stosowane rozwiązania techniczne wyko-rzystują ogrzewane kapilary lub skimmery. W tych warunkach dokładność oznaczania składnika gazowego jest ograniczona możliwościami transportu reprezentacyjnego składu fazy gazowej do komory pomiarowej.

Dalszą propozycją zmierzającą do zwiększenia możliwości badań termicznych są pomiary modulowane (tabl.11), np. "rate-controlled TG" – TG przy stałej szybkości zmian masy, czy też "ADSC" – modulowane DSC [16,17]. W tych przypadkach tak steruje się zmianą temperatury, ażeby uzyskać określony założony przebieg wielkości mierzonej w czasie, to znaczy zmian masy w czasie lub przebiegu krzywej DSC. Stosowane nazewnictwo systemów pomiarowych uwzględnia te możliwości, np.: A - czasowo zmienne, M - zmodulowane, O - oscylacyjne i D - dynamiczne.

Dla lepszego rozdzielenia blisko siebie leżących efektów, a szczególnie etapów ubytku masy stosuje się metody modulacyjne. Dobiera się taki program temperaturowy, aby uzyskać np.: stałą szybkość ubytku masy (controlled rate) albo żeby przemiany przebiegały w stałej temperaturze (stepwise isothermal). W przypadku analiz DSC albo DTA zadaje się zamiast liniowego oscylacyjny sinusoidalny program temperaturowy.

Tablica 11

Metoda	Skrót	Zasada metody	Autor
proces z kontrolą szybkości	CRTA RSC	sterowanie programem temperaturowym dla uzyskania stałej szybkości procesu, spiekanie wg założonej krzywej zagęszczania, redukcja tlenków gazami	Rouquarol [22]
proces prawie izotermiczny lub prawie izobaryczny	qusi iso TA	sterowanie programem temperaturowym ażeby po rozpoczęciu procesu reakcji utrzymać stałą temperaturę lub ażeby ciśnienie w tyglu pozostawało stałe	Paulik & Paulik [23]
wieloetapowa analiza	stepwise TA	sterowanie programem temperaturowym dla uzyskania rozdzielnego przebiegu następczych procesów	Soerensen [18]
modulowana analiza	modulated TA	dobór programu temperaturowego dla rozdzielenia przebiegu procesów odwracalnych i nieodwracalnych	Reading [24]
analiza pulsacyjna	PTA pulseTA	okresowe wprowadzanie porcji gazowego składnika reagującego z próbką	Maciejewski [20]
mikrograwimetria	μΤΑ	symetryczne wagi do pracy z bardzo małymi naważkami z wyeliminowanym efektem wyporu	

Specjalne metody analizy termicznej

Tym sposobem udaje się rozdzielić na złożonym piku DSC składowe związane ze zmianą ciepła właściwego od składowych kinetycznych [16,17]. W badaniach dylatometrycznych przyłożenie zmodulowanej sinusoidalnie zmiennej siły pozwoliło na bezpośredni pomiar własności mechanicznych [19].

Zamiast zmiennego programu temperatury można też zastosować modulację składu gazu i w określonych odstępach czasu podawać do przestrzeni reakcyjnej porcje gazu wchodzącego w reakcję z próbką. Metodę tę nazwano pulsacyjną analizą termiczną PTA. Dała ona interesjące wyniki w badaniach katalizatorów [20].

Wśród nowych propozycji technicznych z zakresu analizy termicznej można też wymienić tzw. Tyero - sensor firmy TA Instruments. Przez odpowiednią konstrukcję układu pomiarowego opartą na analizie teoretycznej wyeliminowano wpływ składowych wywołujących dryf krzywej DSC [21].

Literatura do rozdz. 2

- 1. D. Schultze, Differentialthermoanalyse, VEB DVW, Berlin 1969.
- 2. R.C. Mackenzie (Ed.), Differential Thermal Analysis, Academic Press, London 1970.
- 3. W.W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, John Wiley, New York 1986.
- W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag, Berlin 1989.
- 5. H. Utschick, Anwendungen der Thermischen Analyse, ECOMED, Landsberg 1996.
- C.J. Keattch, D. Dollimore, An Introduction to Thermogravimetry, Hayden, London 1975.
- 7. M.E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, London 1988.
- 8. Thermische Analyse, Begriffe, Norma DIN 51 005 i DIN 51 506 (1993).
- 9. Differenzthermoanalyse, Grundlagen, Norma DIN 51 007 (1994).
- 10. Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse, Norma DIN 51 004 (1994).
- Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper, Norma DIN 51 045 (1999).
- 12. J. Czarnecki, J. Sestak, J. Thermal Anal. Calor. 60 (2000) 759-778.
- J. Plewa, C. Magerkuth, J. Schichter, P. Meuffels, H. Altenburg, Thermoanalytical investigation of YBa₂Cu₄O₈, 7th Conf. on Calorimetry and Thermal Anal., 8-14 Sept.1997, Zakopane, Proc.
- 14. J. Plewa, Einsatz der Thermischen Analyse zur Untersuchungen von Cupraten, GEFTA-Jahrestagung, 15.-17. Sept. 1999, Weinheim, Proc.
- 15. J. Plewa, J. Steindor, J. Nowakowski, K. Fitzner, Therm. Acta 138 (1989) 55-60.
- 16. T. Hatakayama, F.X. Quinn, Thermal Analysis, J. Wiley. Weinheim 1999.
- 17. K. Pielichowski, K. Flejtuch, Polimery 11 (2002) 784-792.
- 18. O.T. Soerensen, Therm. Acta 29 (1979) 211-223.
- 19. D.M. Price, Therm. Acta 357-358 (2000) 23-29.
- M. Maciejewski, C.A. Müller, R. Tichan, W.D. Emmerich, A. Baiker, Therm. Acta 295 (1997) 167-182.
- 21. www.tainst.com
- 22. J. Rouquerol, J. Thermal. Anal. 5 (1973) 203-217.
- 23. F. Paulik, J. Paulik, J. Thermal. Anal. 5 (1973) 253-269.
- 24. M. Reading, B.K. Halm, R.S. Crowe, US Patent 5.224.775.

3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Osiągnięty dotychczas stan wiedzy z zakresu nadprzewodników ceramicznych i prowadzone badania upoważniają do stwierdzenia, że proces ich wytwarzania jest niezwykle skomplikowany w porównaniu do innych materiałów ceramiki funkcjonalnej. Obejmuje on procesy syntezy związków wieloskładnikowych o kontrolowanym stopniu zdefektowania, typowe procesy ceramiczne, takie jak: formowanie, zagęszczanie i spiekanie, z tym że proces spiekania wiąże się dodatkowo z kontrolą przemian fazowych i z kontrolowanym kształtowaniem mikrostruktury.

Typowa dla inżynierii materiałowej procedura otrzymywania materiałów o z góry założonych własnościach w przypadku nadprzewodników wiąże się z wykorzystywaniem w tym celu procesów wysokotemperaturowych, przy czym odpowiedź materiału na bodziec temperaturowy jest możliwa do zarejestrowania technikami analizy termicznej.

W tablicy 12 zestawiono własne przykłady badań termicznych prowadzonych w stosunku do nadprzewodników ceramicznych. Wykorzystanie metod analizy termicznej odniesiono do badań własności, kontroli przebiegu i efektów wybranych procesów jednostkowych na poszczególnych etapach technologii wytwarzania, od surowca do gotowego produktu.

Tablica 12

Problem	Metoda	Wynik
zachowanie się materiałów wyjściowych: rozkład, reakcje, topnienie	TG/DTA	zakresy temperatur ze zmianą masy, efekty cieplne
reaktywność prekursorów, synteza kupratów	DTA/TG R(T)	krystalizacja z fazy amorficznej, reakcje, temperatura topnienia
charakterystyka termiczna kupratów, stabilność, czystość, reakcje, topnienie	TG/DTA	przebiegi krzywych TG/DTA dla substan- cji czystych i dodatkowe efekty od faz ob- cych
niekongruentne topnienie	DTA	entalpia topnienia, temperatury topnienia, wpływ pO ₂
wpływ domieszek (np. Ag) na przebieg procesu topnienia	DTA/TG	obniżenie temperatury topnienia
zawartość tlenu	TG	ubytek masy w wyniku redukcji H ₂ (TPR)
stany równowagowe	TG	zależność δ-pO ₂ -T
zanieczyszczenia węglem	DTA	efekt od BaCO ₃ przy 805°C
produkty gazowe przy ogrzewaniu	RTFA/TG	zaadsorbowane gazy, zakresy temperatur, w których uwalniane są H ₂ O, CO ₂ , O ₂
zagęszczanie przy spiekaniu	TM	skurcz i współczynnik rozszerzalności
tworzenie się rys w ceramice	TM/DTA/ TG	zakresy temperatur ze skokowymi zmia- nami własności przy ochładzaniu
symulacja procesów technologicznych	DTA/TG	parametry dla procesów

Przykłady zastosowania analizy termicznej do badań materiałów nadprzewodzących

Udokumentowane danymi bibliograficznymi i doświadczeniem własnym liczne możliwości użycia metod termicznych w stosunku do ceramiki nadprzewodzącej, zarówno dla potrzeb nauki o materiałach (skład chemiczny i fazowy, stabilność, temperatura topnienia, zawartość tlenu), jak również dla technologii (zagęszczanie i spiekanie proszków materiałów nadprzewodnikowych) stały się podstawą sformułowania tezy, że wytwarzanie nowego materiału ceramicznego o własnościach nadprzewodzących może być prowadzone w sposób powtarzalny, a narzędziem koniecznym do realizacji tego celu jest analiza termiczna. W tym względzie, podobnie jak dla innych nowych materiałów, analiza TG/DTA stanowi podstawową technikę badawczą w zakresie syntezy kupratów, badania ich własności oraz monitorowania procesów wytwarzania ceramiki nadprzewodnikowej.

Udowodnienie tej tezy wymaga wykazania, że podstawowym narzędziem badawczym w realizacji celu, jakim jest uzyskanie odpowiedniego nadprzewodnika wysokotemperaturowego, jest szeroko rozumiana analiza termiczna. Dzięki uzmiennieniu warunków pomiarów termicznych (różne szybkości ogrzewania i chłodzenia oraz chłodzenie od różnych temperatur) i składów badanych materiałów (domieszanie dodatków) można w oparciu o analizę termiczną wnioskować o szeregu własnościach materiałów i o przebiegu procesów jednostkowych, często daleko dokładniej aniżeli pozwalają na to inne pojedyncze metody badawcze. Dopiero jednak uzupełnienie tych badań o inne metody, tzn. analizę fazową i badania mikrostruktury, zaspokaja potrzeby inżynierii materiałowej.

Poza swoją podstawową funkcją wyżej sformułowana teza umożliwia usystematyzowanie ogółu badań, a w szczególności kontroli elementarnych procesów, takich jak:

- badanie różnych materiałów wyjściowych i ich zachowania się w wysokich temperaturach,

- wytwarzanie prekursorów i półproduktów,

- synteza proszków miedzianów,

- spiekanie proszków i teksturowanie ceramiki.

Uniformentariana danyan bitingeni peneri peneri peneri peneri peneri peneri teri peneri danyan antiarasi utyaia mand ammanyai eranakian dan antiki mutyan walana, anti a di ya anatak tianu jak mwana da selimatan teri peneri peneri peneri peneri peneri peneri peneri peneri materiala terimitangan staly sig putanong alamad waria teri be eranamata menu materiala terimitanga o elamakian mutyan walanga kara terimitang a separat peneritanga e arastatan dangan walanga kara terimitang a terimita terimitanga o elamakian mutyan walanga kara terimitang a terimita peneritanga e arastatan kara terimitanga da peneritang a terimitangan setemitanga setematang dan sala terimitang atau terimita

4. BADANIA TERMICZNE MATERIAŁÓW PROSZKOWYCH

W części doświadczalnej przedstawiono badania własne dotyczące własności termicznych i przebiegu reakcji w układach miedzianów, a także zawierających materiały wyjściowe, półprodukty, kupraty i ceramikę nadprzewodzącą.

Miedziany są związkami chemicznymi nie występującymi w przyrodzie i jako takie musza być wytwarzane sztucznie. Ich synteza opiera się na reakcjach przebiegających w fazie stałej, w wysokich temperaturach i do tego w miejscach kontaktu poszczególnych ziaren materiałów wyjściowych. Wymieszanie materiałów wyjściowych może się odbywać na różnych poziomach – pomiędzy ziarnami proszku (poziom zbioru cząstek), pomiedzy cząstkami lub jonami (poziom cząsteczkowy) lub pomiędzy poszczególnymi atomami (poziom atomowy). Realizacja poszczególnych poziomów wymieszania jest prowadzona bądź mechanicznie (mielenie), bądź w roztworze wodnym (rozpuszczanie), albo nawet w stanie stopionym (roztapianie). Wymieszane substancje wyjściowe są ogrzewane do temperatury, w której wymagany produkt jest termodynamicznie stabilny, a także w której opory kinetyczne dla przebiegu reakcji nie prowadzą do ich blokowania. Ponieważ reakcje pomiędzy materiałami wyjściowymi zachodzą na powierzchniach międzyfazowych, wiec wielkość tej powierzchni decyduje o szybkości reakcji. Korzystnie jest, ażeby dla wymienionych reakcji materiały wyjściowe stanowiły układ zdyspergowany. Układ taki może być utworzony np.: przez ziarna proszków, które zwykle są konglomeratami wielu indywiduów chemicznych, agłomeratami mniejszych elementów, czy też kryształami pierwotnymi. Decyduje o tym sposób i stopień zmieszania materiałów wyjściowych.

Problematyka związana z preparatyką miedzianów została szczegółowo omówiona w monografii Rao [1] i np.: w pracach Sleighta [2] oraz Tretyakova [3]. Jeżeli chodzi o poszczególne materiały wyjściowe, to metodami termicznymi udaje się uzyskać szereg ważnych informacji przydatnych przy wytwarzaniu miedzianów.

4.1. Analiza termiczna materiałów wyjściowych

Do analizy sekwencji reakcji przebiegających pomiędzy kilkoma składnikami korzystnie jest przeanalizować zachowanie się poszczególnych materiałów wyjściowych w podwyższonych temperaturach.

Z punktu widzenia przebiegu procesów ceramicznych można materiały wyjściowe dla syntezy miedzianów rozpatrywać pod kątem ich składu chemicznego, składu fazowego, morfologii ziaren i zdolności do ich zagęszczenia [4]. Stechiometria materiałów wyjściowych, tzn. rodzaj używanych związków chemicznych i ich stopień czystości, decyduje z jednej strony o metodzie syntezy, a z drugiej strony o jakości wytwarzanych produktów. Na przykład, w metodzie ceramicznej używa się powszechnie tlenków i węglanów, przy czym osiągany stopień czystości i jednorodność są zwykle przeciętne. W innych metodach, np.: w tzw. "mokrych", wykorzystuje się także azotany, szczawiany, octany i inne, a jakość produktów określa się jako dobrą.

Tlenki i węglany

Jedną z powszechnie używanych substancji wyjściowych przy syntezie nadprzewodników jest węglan baru BaCO₃, którego trwałość termiczna i reaktywność zależą od jego pochodzenia ("biografia"), a także od rodzaju zastosowanej dodatkowej obróbki. Na rys 15 przedstawiono termogram (uzyskany dla przepływu powietrza) dla preparatu BaCO₃ (Solway) o różnym uziarnieniu, uzyskanym drogą mielenia preparatu w planetarnym młynie kulowym. Kalcynacja rozmielonej próbki BaCO₃ rozpoczyna się w nieco niższych

temperaturach (odchylenie linii TG od przebiegu poziomego) aniżeli dla próbki wyjściowej. Podobne efekty można wykazać dla węglanów strontu i wapnia.



Rys.15. Krzywe TG dla $BaCO_3$; próbki proszku przed (1) i po rozmieleniu (2) Fig.15. TG curves for $BaCO_3$ samples

Zachowanie się poszczególnych materiałów wyjściowych przy ich ogrzewaniu zestawiono na rys.16 (warunki pomiaru: naważka 100 mg, przepływ powietrza 150 ml/min).



Rys.16. Termogramy materialów wyjściowych dla preparacji kupratów Fig.16. Thermographs of raw materials

Węglan baru jest stabilny do ok. 1100°C, a następnie ulega rozkładowi termicznemu z utworzeniem tlenku. W temperaturach 808 i 963°C mają miejsce przemiany polimorficzne.

Czysty tlenek miedzi CuO jest stabilny do ok. 1040°C i następnie rozkłada się do Cu₂O i tworzy fazę ciekłą (eutektyka Cu₂O-CuO), a przy temperaturze 1133°C topnieje. Endotermiczny efekt przy tej temperaturze jest związany z przyrostem masy. Można to interpretować jako częściowe utlenienie cieczy i utworzenie fazy stałej CuO, która po podniesieniu temperatury ulega stopieniu. Temperatura eutektyczna, podobnie jak temperatura topnienia CuO, zależy od prężności cząstkowej tlenu. Dla pO₂=0,21 bar temperatura eutektyczna wynosi 1026°C, a temperatura topnienia CuO 1127°C [5].

Węglany wapnia i strontu ulegają rozkładowi termicznemu powyżej temperatury 800 i 900°C, przy czym węglan strontu wykazuje jeszcze charakterystyczny efekt przy temperaturze 929°C, który jest związany z przemianą polimorficzną.

Tlenek bizumtu przy ogrzewaniu od razu traci zaadsorbowane gazy, a następnie przy temperaturze 726 i 815°C ulega najpierw przemianie polimorficznej, a potem topnieniu.

Tlenek ołowiu sublimuje już od ok.600°C, a po stopieniu przy 886°C [6] silnie paruje powyżej 1000°C. Z krzywej DTA wynika, że temperatura topnienia PbO wynosi 851°C – co jest związane z wpływem warunków badań i złą przewodnością cieplną materiału. Stosując mniejszą szybkość ogrzewania, np. 2 K/min, uzyskano wartość zbliżoną do tabelarycznej.

Tlenki metali ziem rzadkich, np. tlenek itru Y₂O₃, są stabilne termicznie i drogą analizy termicznej nie uzyskuje się dla nich nowych informacji.

Rozkład węglanów zostaje w obecności tlenku miedzi zintensyfikowany i tworzą się proste miedziany. Reakcje przebiegające w fazie stałej i przy ciśnieniu atmosferycznym można uwidocznić w oparciu o krzywe TG i DTA - rys.17. (W mieszankach stosunek molowy składników wynosił 1:1 lub 2:1).



Rys. 17. Krzywe termograwimetryczne obrazujące wpływ CuO na rozkład węglanów Fig. 17. TG curves for mixtures of carbonate with copper oxide

Szczególnie silny jest wpływ CuO na rozkład BaCO₃. W przypadku CaCO₃ i SrCO₃ nie występuje tak wyraźne przyśpieszenie rozkładu. W pracy [7] stwierdzono nawet, że efekt dekarbonizacji węglanów jest aktywowany przez tlenek miedzi.

Proste miedziany (kupraty)

Proste miedziany, takie jak: BaCuO₂, SrCuO₂ i CaCuO₂, stanowią obok węglanów tych metali główną grupę materiałów wyjściowych. Charakteryzują się przy tym podwyższoną zawartością węgla i (słabo) zmienną zawartością tlenu (np.: BaCuO_{2+x}, -0,1<x<0,1). Węgiel może być wbudowany w sieć krystaliczną kupratów lub występować jako pozostałość po węglanie [8]. Potwierdza to raczej hipotezę Aranda i Attfielda [9], że grupy węglanowe stabilizują strukturę BaCuO₂. Prowadząc preparatykę miedzianu barowego z użyciem węglanu baru, jak również azotanu baru, stwierdzono, że stosunek molowy baru do miedzi w tym związku nie wynosi jeden, lecz obserwuje się nadmiar atomów miedzi w stosunku do baru (Ba:Cu = 88:90). Zawartość węgla (oznaczona kulometrycznie) w świeżych preparatach (kalcynacja przy 850°C i synteza przy 910°C) wynosiła ok. O,7-1,0% C, a w próbkach starych ("starzenie chemiczne") osiągała poziom rzędu 2% C [10].

Na rys. 18 przedstawiono przebiegi krzywej DTA dla preparatów BaCuO₂ o różnej zawartości węgla. Wraz ze wzrostem jego zawartości powiększa się efekt przy temperaturze 900°C. Stwierdzono, że ten "płaski" pik odnosi się do preparatu o podwyższonej zawartości wbudowanego w sieć węgla (w postaci grup węglanowych). W temperaturze 1018°C ma miejsce reakcja perytektyczna dla BaCuO₂.



Rys. 18. Krzywe DTA dla BaCuO₂ o różnej zawartości węgla Fig. 18. DTA curves for BaCuO₂ sample with various carbon content

Inny problem związany z czystością miedzianów dotyczy zanieczyszczeń wprowadzanych przez tlenek miedzi, np.: zawartość żelaza w CuO. Stwierdzono, że obecność żelaza prowadzi do obniżenia własności nadprzewodzących w docelowym produkcie.

4.2. Badania półproduktów i prekursorów

Wytwarzanie miedzianów może przebiegać na różnych drogach i w oparciu o rozmaite półprodukty. Z punktu widzenia zintensyfikowania procesów wytwarzania ceramiki nadprzewodzącej, zwłaszcza przy wytwarzaniu jej w dużych ilościach, korzystnie jest wykorzystywać materiały o podwyższonej reaktywności, np.: w postaci prekursorów.

Mieszanki reaktywne

W oparciu o proste miedziany i tlenki wytwarza się tzw. mieszanki reaktywne, które po uformowaniu przez prasowanie poddaje się obróbce w wysokich temperaturach, wywołując tym sposobem jednocześnie reakcje syntezy i spieczenie się materiału. Jako substancje wyjściowe dla mieszanek reaktywnych używa się związków, takich jak: Y₂BaCuO₅, Y₂Cu₂O₅, Y₂O₃, BaCuO₂, CuO. Ich stosunek molowy i temperatura zostają tak dobrane, ażeby proces spiekania przebiegał z udziałem fazy ciekłej. Na rys. 19 zestawiono stosowane składy mieszanek reaktywnych oraz zakresy temperatur topnienia.

Informacja ta ma pierwszorzędne znaczenie w procesie spiekania. W oparciu o rentgenowską analizę fazową stwierdzono, że przy ogrzewaniu mieszanek reaktywnych tworzenie się fazy YBa₂Cu₃O_{7.8} było poprzedzone powstawaniem fazy Y₂BaCuO₅. W mieszance utworzonej z Y₂O₃, BaCuO₂, CuO tworzyła się najpierw faza niebieska Y₂Cu₂O₅ (202), która reagowała z BaCuO₂ (011) do fazy zielonej Y₂BaCuO₅ (211) i w końcu powstawała faza nadprzewodząca YBa₂Cu₃O_{7.8} (123). Reakcje syntezy są czułe na następujące problemy: zanieczyszczenia węglem, wielkość ziaren, szybkość ogrzewania i dodatkowe wstępne ogrzewanie przy spiekaniu mieszanek reaktywnych [11]. Badania DTA i wyniki analizy rentgenowskiej wykazały, że przebieg reakcji pomiędzy składnikami mieszanek reaktywnych ściśle zależy od składu mieszanki wyjściowej, jej czystości i wielkości ziaren.



Rys. 19. Skład mieszanek reaktywnych i zakresy temperatur topnienia Fig. 19. Composition of reactive mixtures and melting points

Prekursory uzyskiwane na drodze mokrej i ogniowej

W procesie syntezy kupratów szczególnych problemów przysparza dobre wymieszanie i skontaktowanie poszczególnych składników. Jeden ze skuteczniejszych i wysoce opłacalnych sposobów polega na zmieszaniu składników wyjściowych w roztworze wodnym z następnym wyprowadzeniem rozpuszczalnika z układu. Powszechnie używa się azotanów i szczawianów, przy czym trzeba pamiętać, że sole poszczególnych metali mają bardzo zróżnicowaną rozpuszczalność w wodzie. Rozpuszczalność ta nieco ulega zmianie przy dodatku etanolu.

Na rys. 20 porównano trzy stosowane mokre metody preparacji miedzianów. Wytwarzanie prekursorów odbywa się przez współstrącanie szczawianów, przez suszenie rozpyłowe roztworu albo też przez jego liofilizację, lub w tzw. "metodzie pirolizy" przez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu azotanów z cytrynianami i samozapłon pozostałości.

Stosuje się też żelowanie i suszenie żelu wytworzonego z roztworu azotanów lub mrówczanów.

47





Metoda współstrącania szczawianów odgrywa dużą rolę, zwłaszcza w przemysłowej produkcji kupratów bizmutowych [np.: 12, 13]. Polega na rozpuszczeniu w kwasie azotowym substancji wyjściowych, takich jak tlenki, węglany czy azotany (często przy dodatku etanolu lub mocznika). Z jednorodnego niebieskawego roztworu przez dodatek kwasu szczawiowego lub szczawianu sodu wytrąca się biały osad szczawianów. Wytrąconą mieszaninę szczawianów poddaje się kalcynacji i spiekaniu (w temperaturach niższych niż w metodzie ceramicznej), uzyskując wzmagane kupraty złożone.

Przebieg procesu kalcynacji prekursora szczawianowego w powietrzu (150 ml/min) dla $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ przedstawia rys. 21. Rozkład szczawianów i odpędzenie produktów lotnych ma miejsce do temperatury ok. 600°C.

Przy rozkładzie szczawianów obok CO₂ wydziela się też CO, a proces ulega zakończeniu dopiero powyżej 600°C.

Jako istotne utrudnienia przy produkcji w skali przemysłowej wymienia się dla tej metody ograniczone możliwości kontroli jednorodności i czystości półproduktu [14]. Wykazano, że dla wymaganej stechiometrii stałego produktu niezbędna okazała się kontrola wartości pH roztworu.



 Rys. 21. Termogram współstrąconego osadu szczawianowego ze stosunkiem molowym metali Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2
Fig. 21. Thermograph of oxalate precursor for BSCCO



Rys. 22. Termogram prekursora YBCO wytworzonego na drodze "pirolizy"

W przypadku wytwarzania YBa₂Cu₃O_{7- δ} korzystnie jest pracować z rozcieńczonym roztworem azotanów o pH \approx 1,1, z roztworem kwasu szczawiowego o pH \approx 3,5 (korekta za pomocą NH₄OH) i z filtratem o pH \approx 1,35 [15]. Kompletny przebieg reakcji strącania gwarantuje nadmiar kwasu szczawiowego w ilości 5-10% [16]. Natomiast dla Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} korzystnie pracuje się z dodatkiem glikolu (poprawa rozpuszczalności azotanu bizmutowego). Do rozcieńczonego roztworu kwasu szczawiowego wprowadza się kroplami roztwór azotanów, przy czym pH roztworu utrzymuje się na poziomie 1,43 (korekta przez dodatek Et₃N) [17].

Metodą "*pirolizy*" wytwarza się wysokiej jakości proszki faz nadprzewodnikowych, zwłaszcza w skali małolaboratoryjnej. Do roztworu azotanów dodaje się kwasu cytrynowego i wody amoniakalnej. W ten sposób tworzą się w roztworze kompleksy, które po odparowaniu wody przechodzą w suchą masę. Utworzony azotan amonowy ulega zapłonowi przy około 300°C, przy czym w suchej masie ma miejsce jeszcze reakcja rozkładu kwasu cytrynowego na kwas 2-Methylen-Butan-1,4. Przy podgrzewaniu sucha masa ulega zapłonowi (pirolizie) [18]), co prowadzi do powstawania bardzo drobnego proszku zawierającego jednak znaczne ilości sadzy (3,6% C). Proces kalcynacji i spiekania takiego proszku można przeanalizować w oparciu o termogram (rys. 22).

Fig. 22. Thermograph of "pyrolytic" precursor for YBCO

Wypalanie sadzy i rozkład węglanów są głównymi reakcjami poprzedzającymi tworzenie się miedzianu [10]. W procesie wypalania się sadzy i kalcynacji tworzy się też węglan baru - dający na krzywej DTA charakterystyczny pik przy 805°C.

Techniki sol-żel są używane dla wytwarzania małych ilości materiałów, o ściśle określonym składzie chemicznym (np.: doped compound). Dają też możliwość wpływania na morfologię cząstek produktu proszkowego. W roztworze wyjściowym i w półproduktach występuje zmieszanie składników na poziomie atomowym [19]. Zasada tej metody opiera się na przeprowadzeniu jednorodnego roztworu (sol) w stan koloidalny (żel), przy zachowaniu wymaganego stechiometrycznego stosunku kationów. Proces żelowania przebiega w oparciu o procesy hydrolizy i kondensacji, np. w roztworze kwasu cytrynowego (pH=6 !), albo w oparciu o procesy hydrolizy i polimeryzacji (tzw. metoda Pechiniego), np. z udziałem kwasu cytrynowego i glikolu. Aniony COO⁻ pochodzące od kwasu cytrynowego reagują z kationami.

Procesy hydrolizy i polimeryzacji mogą być zapisane następująco [20]:

Hydroliza:
$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-1}(OH) + ROH$$
 (IX)

Jeżeli żelowanie odbywa się tylko przez hydrolizę, to jako półprodukt otrzymuje się tak zwany "glassy gel"

Polimeryzacja: $(RO)_{n-1}MOH + ROM'(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}MOM'(OR)_{n-1} + ROH$ (X)

W metodzie Pechiniego kwas cytrynowy spełnia rolę rozpraszającą kationy w strukturze polimerowej. Uzyskiwany żel suszy się, kalcynuje i spieka, przy czym te operacje termiczne prowadzi się przy znacznie niższych temperaturach aniżeli w metodzie ceramicznej.

Na rysunku 23 przedstawiono termogram żelu (naważka 100 mg, atmosfera powietrza -150 ml/min) wytworzonego z udziałem kwasu cytrynowego i glikolu. Proszek kupratu YBa₂Cu₃O_{7-δ} został utworzony w wyniku odparowania rozpuszczalnika, rozkładu termicznego i spiekania materiału. Proszek taki miał wysoką reaktywność. Silny efekt egzotermiczny powyżej 800°C jest związany ze spalaniem się węgla, tworzącego się przy ogrzewaniu prekursora do tej temperatury. Całkowite wypalenie części organicznych i rozkład innych przejściowych składników ma miejsce krótko przed reakcją perytektyczną fazy YBCO.



Rys. 23. Termogram żelu dla YBCO (z kwasem cytrynowym i glikolem) Fig. 23. Thermograph of YBCO gel-precursor

Rys. 24. Termogram prekursora "Flakes" Fig. 24. Thermograph of YBCO "Flakes"

Inne przykłady wytwarzania proszków miedzianów metodą Pechiniego oparte są na kombinacji następujących związków chemicznych: azotany + kwas cytrynowy + alkohol poliwinylowy [np. 21], azotany + amoniak + EDTA [np. 22]. Znane są liczne przykłady wytwarzania bardzo drobnych proszków nadprzewodników w oparciu o metody sol-żel [23].

Prekursory amorficzne "Flakes" uzyskuje się przez stapianie i zamrażanie stopionego materiału. Tym sposobem ma miejsce ujednorodnienie materiału na poziomie "prawie" atomowym. Stapianie proszku YBa₂Cu₃O_{7.8} wymaga stosowania temperatur powyżej 1450°C. W tych temperaturach wszystkie znane materiały na tygle ulegają gwałtownej korozji i zniszczeniu przez roztopione, silnie rzadkopłynne tlenki. Z tego też powodu stosuje się do procesu stapiania kupratów palnik wodorowo-tlenowy, np.: typu Verneila, ale po odpowiedniej modyfikacji [24]. Realizację podobnego pomysłu przedstawiono w pracy [25]. Proszek YBa₂Cu₃O_{7.8} prasowano i spiekano do postaci długiego walca (wielkość ołówka) i umieszczano od góry w osi palnika wodorowo-tlenowego (zużycie wodoru 12,5 l/min, tlenu 5,5 l/min). W miare przesuwania się materiału w strefe wysokich temperatur nastepowało jego roztapianie, a powstające krople spadały (szybkość ok. 1 kropla na sekundę) na obracające się walce miedziane, gdzie ulegały gwałtownemu schłodzeniu $(10^3 - 10^4 \text{ K/s})$. Powstałe "flakes" miały wymiary ok. 50*30*0,1 mm³. Dzięki beztyglowemu stapianiu i gwałtownemu ochładzaniu ten częściowo amorficzny materiał wykazywał wysoka jednorodność w rozproszeniu składników, w tym fazy Y2BaCuO5 (zielonej). Materiał "flakes" był łatwy do mielenia i jako bardzo drobny wysoko reaktywny prekursor nadawał się do wytwarzania nadprzewodzących elementów, np.: dla lewitacji [10, 26].

Na rys. 24 przedstawiono termogram materiału "flakes". Materiał ten przy ogrzewaniu początkowo silnie powiększał swą masę (utlenianie), a następnie powyżej ok. 400°C wielostopniowo tracił na masie. Przy dalszym ogrzewaniu skutecznie reagował do fazy YBCO.

Amorficzne prekursory $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ wytwarzano przez gwałtowne schładzanie roztopionych i odlanych materiałów. Prekursory te można traktować jako przykład tzw. "thermaly amorphized materials" [27]. W układzie fazowym Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO doświadczalnie znaleziono obszary, w których tą metodą można było uzyskiwać fazy szkliste [28, 29]. Prawie wszystkie znane miedziany bizmutowe leżą w tym obszarze.

Badania nad wytwarzaniem szklistych prekursorów miedzianów bizmutowych prowadzono w skali laboratoryjnej (próbki 100 g). Proszki miedzianów bizmutowych stapiano w tyglu Al₂O₃ (Frialit, Mannheim) w temperaturze 1250°C przez 15 min i odlewano na płytę miedzianą.







 Rys. 25b. Mikrostruktura zeszklonego prekursora BSCCO przed i po obróbce cieplnej
Fig. 25b. Microstructure of glassy BSCCO precursor before and after heat-treatment

Przez szybkie przyciśnięcie drugą płytą miedzianą uzyskiwano chłodzenie odlanego materiału z szybkością rzędu 10-100 K/s - co prowadziło do utworzenia jednorodnego prekursora o budowie amorficznej (rys. 25). Literatura związana z tą metodą jest szczególnie

bogata [30] i dotyczy wytwarzania whiskersów, np. [31] lub masywnych próbek [32, 33, 34, 35].

Termogramy szklistych prekursorow bizmutowych przedstawiają zachowanie tego materiału przy ogrzewaniu w powietrzu. Na krzywej DTA (rys. 25a) można wyróżnić temperaturę transformacji dla przemiany szklistej (T_g) oraz efektu egzotermicznego dla krystalizacji (T_x), przy czym krystalizacja przebiegała w kilku etapach. Należy dodać, że wymienione efekty dotyczą przemian nierównowagowych. Mimo to efekty są bardzo dobrze powtarzalne, co stwierdzono w oparciu o liczne eksperymenty [36]; zwłaszcza w zakresie położenia charakterystycznych temperatur dla przemiany szklistej i krystalizacji - rys. 25a.





Fig. 26. TG and DTA curves of BSCCO glassy precursors for various gas atmosphere

Przemiana szklista jest na krzywej DTA odczytana jako punkt przegięcia (zakres temperatur ok. 419°C), a proces krystalizacji jako efekt egzotermiczny (T_{x1} = 400-490°C). Badania termiczne nad zeszklonymi prekursorami BSCCO prowadzono z użyciem różnych gazów (rys. 26). Choć prężność cząstkowa tlenu zdecydowanie wpływa na proces utleniania szkieł, to praktycznie nie wpływa na położenie egzotermicznego efektu odpowiadającego procesowi krystalizacji [36]. Przeprowadzone badania wykazały, iż proces utleniania i proces krystalizacji przebiegają w tym samym zakresie temperatur, z tym że położenie temperatury T_x (proces krystalizacji) nie zależy od prężności cząstkowej tlenu w atmosferze – na co wskazywały badania przeprowadzone w tlenie, w powietrzu i w argonie [37, 38].

Z kolei szybkość ogrzewania ß miała duży wpływ na charakterystyczne temperatury przemian. Zależności te pokazują wartości maksimum przy ok. 20 K/min, przy czym wartości temperatur charakterystycznych zmieniają się w przedziale ± 20 K (rys. 27).



Rys. 27. Wpływ szybkości ogrzewania na wartości charakterystycznych temperatur przy ogrzewaniu szkieł bizmutowych

Fig. 27. Effect of heating rate for characteristic temperatures of BSCCO glassy precursor

Występujące produkty pośrednie reakcji pomiędzy składnikami "szkieł" udokumentowano za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej. Najpierw z materiału amorficznego przy 400-600°C krystalizowały Bi₂Sr₂O₃, potem Bi₂Sr₂CuO₆ i Bi₂(Sr,Ca)₂CuO₆, a w końcu przy ok. 700°C Bi₂Sr₂CaCu₂O₈₊₆. Analizując proces krystalizacji przy rożnych szybkościach ogrzewania, dokonano oszacowania jego kinetyki. W oparciu o metodę Kissingera [39] wyznaczono dla tego procesu pozorną energię aktywacji w zakresie 800-900 kJ/mol [37, 38].

Literaturowe wartości E_a leżą pomiędzy 300 i 500 kJ/mol [32, 34], przy czym stwierdzono, że wartość pozornej energii aktywacji maleje ze wzrostem zawartości miedzi jednowartościowej w szkłach [34].

Obok analizy DTA/TG wykonano też pomiary oporności elektrycznej prekursorów szklistych. Badania wykazały, że amorficzne prekursory miedzianów bizmutowych pokazują w temperaturze pokojowej bardzo wysokie wartości oporu elektrycznego (> 10 k Ω). W wyniku przebiegu procesów krystalizacji i tworzenia się miedzianów następował gwałtowny spadek oporności (m Ω) - rys. 28.



Rys. 28. Porównanie krzywych zmiany masy TG/DTG, efektów cieplnych DTA i zmiany oporności przy ogrzewaniu szkieł bizmutowych

Fig. 28. Comparison of TG, DTG, DTA and resistivity curves for BSCCO glassy precursors

Jako istotną trudność w przedstawionej metodzie należy wymienić kłopoty aparaturowe - atak korozyjny roztopionych materiałów tlenkowych na tygiel korundowy i obniżanie własności nadprzewodzących produktów przez rozpuszczanie Al. Badania przy użyciu tygli z innych materiałów (MgO, ZrO₂, CaO) nie przyniosły zadowalających wyników.

4.3. Reakcje syntezy miedzianów w świetle analiz TG i DTA

Tworzenie się prostych miedzianów

Przez zmieszanie tlenku miedzi CuO z węglanem baru BaCO₃ (albo z innym węglanem metali ziem alkalicznych) i poddanie mieszanki kalcynacji, a następnie reakcji w wysokich temperaturach uzyskuje się proste miedziany. Mieszanki te stanowią prekursory dla miedzianów złożonych (nadprzewodzących). Przebiegi reakcji w układzie węglan - tlenek miedzi przedstawiono na rys. 29.



Rys. 29. Krzywe TG dla mieszanek węglanów z tlenkiem miedzi (100 mg, 10 K/min) i wpływ CuO na kalcynację węglanów – temperatury początku reakcji (onset)

Fig. 29. TG curves of carbonate mixture with copper oxide and effect of CuO on carbonate calcination

Uzyskane krzywe świadczą o stopniowym przebiegu reakcji, prawdopodobnie chodzi o blokowanie frontu reakcji przez produkt – miedzian.

Reakcje w mieszankach i odprowadzenie CO₂ przebiegały w temperaturach niższych aniżeli dla czystych węglanów. W oparciu o zamieszczone krzywe nie można stwierdzić, w jakiej temperaturze tworzą się poszczególne miedziany, ponieważ nakłada się na siebie szereg efektów: kalcynacja (odpędzanie CO₂), reakcje tworzenia się kupratów, tworzenie się eutektyk i reakcje perytektyczne we wspólnym zakresie temperatur od ok. 1000 do 1200°C.

Reakcje pomiędzy węglanami metali alkalicznych i tlenkiem miedzi prowadzą do utworzenia prostych miedzianów, przy czym stosunek atomów metali może wynosić 1:1, 1:2, 2:1. O stechiometrii powstających związków decyduje skład wyjściowy i warunki syntezy, tzn. temperatura i prężność cząstkowa tlenu.

Tworzenie się złożonych miedzianów

Zmieszane ze sobą stałe tlenki i węglany w wyniku podgrzania ulegają szeregu reakcjom i przemianom, które obejmują kalcynację węglanów, reakcje tworzenia się prostych miedzianów, reakcje tworzenia złożonych miedzianów, tworzenia się fazy ciekłej (w wyniku reakcji eutektycznej i perytektycznej). Za pomocą metod analizy termicznej można zbadać takie reakcje, którym towarzyszy zmiana masy, albo też odpowiednio duża entalpia przemiany (przemiany przebiegającej odpowiednio szybko). Ponieważ entalpie reakcji tworzenia się miedzianów są małe - rzędu 100-300 J/g, i przebiegają w fazie stałej stosunkowo powoli,

więc efekty te nie zostają zarejestrowane na krzywej DTA. Dodatkowo, w układach badanych obserwuje się nakładanie się na siebie efektów cieplnych reakcji; egzotermicznego efektu reakcji syntezy i endotermicznego efektu kalcynacji.

Synteza YBa2Cu3O7.8

Na rysunkach 30 i 31 porównano krzywe TG i DTA gotowego preparatu (A) $YBa_2Cu_3O_{7.\delta}$ z odpowiednimi krzywymi dwóch mieszanek: (B) $0.5Y_2O_3+2BaCuO_2+CuO$ i (C) $0.5Y_2O_3+2BaCO_3+3CuO$. (Naważki 100 mg, atmosfera powietrza 150 ml/min, szybkość ogrzewania 10 K/min).



Rys. 30. Krzywa DTA dla mieszanek Fig. 30. DTA curves for A, B and C mixture Rys. 31. Krzywa TG dla mieszanek Fig. 31. TG curves for A, B and C mixture

(A): $YBa_2Cu_3O_{7.\delta}$ (B): $0,5Y_2O_3+2BaCuO_2+CuO_3$ (C): $0,5Y_2O_3+2BaCO_3+3CuO_3$ (P1): $123 \rightarrow 221+L$, (P2): $211 \rightarrow 200+L$

Krzywe TG pokazują dla obu mieszanek ubytek masy w temperaturach powyżej 800°C, przy czym (patrząc na krzywą DTA) był on związany z licznymi nakładającymi się na siebie procesami endotermicznymi. Efekty te odnoszą się do reakcji tworzenia eutektyk i reakcji perytektycznej (P1). Przy dalszym ogrzewaniu próbek miał miejsce powolny ubytek masy z następującą skokową jej zmianą powyżej 1200°C - co odpowiada reakcji perytektycznej (P2). Jest szczególnie charakterystyczne, że tworzenie się eutektyk i przebieg reakcji perytektycznej w takich układach związane jest ze skokową zmianą masy (spowodowaną odszczepieniem tlenu). Powyższe badania pokazały, że nie można tą drogą stwierdzić, jakie reakcje przebiegają w układzie i w jakich temperaturach. Można natomiast stwierdzić, że skoro na krzywych TG i DTA występowały efekty charakterystyczne dla reakcji rozkładu perytektycznego (P1) i (P2), to odpowiednie fazy, tzn. 123 i 211, były obecne w układzie, a więc utworzyły sie podczas ogrzewania mieszanek wyjściowych. Tworzenie się złożonych kupratów odbywa się w wyniku reakcji w fazie stałej i przebiega przez szereg półproduktów. W oparciu o badania rentgenowskie i mikrostruktury wykazano, że w temperaturach powyżej 850°C przebiegały w układzie Y2O3-BaO-CuO reakcje tworzenia, a produktami pośrednimi były: kuprat barowy BaCuO₂ (011), faza "niebieska" Y₂Cu₂O₅ (202) i "zielona" Y₂BaCuO₅ (211). Produktem końcowym był czarny kuprat YBa₂Cu₃O_{7-δ} (123).

Przebieg reakcji w fazie stałej prowadzących do utworzenia $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) przeanalizowano dokładnie w przypadku mieszanek reaktywnych.



Rys. 32. Rentgenogramy mieszanki reaktywnej Y₂O₃+4BaCuO₂+2CuO ogrzewanej w powietrzu przy różnych temperaturach

Fig. 32. X-ray diffraction patterns of the heated reactive mixture

W oparciu o wyniki badań rentgenowskich mieszanek ogrzewanych w różnych temperaturach stwierdzono występowanie jako produktów pośrednich fazy "niebieskiej" $Y_2Cu_2O_5$ (202) i "zielonej" Y_2BaCuO_5 (211) - rys.32.

Na przebieg reakcji w mieszankach reaktywnych miały wpływ: skład fazowy, czystość, wielkość ziaren i reżim temperaturowy. Wykazano, że nadmiar Y_2O_3 (stosunku do stechiometrii fazy 123) przyśpieszał przebieg reakcji i powiększał ilości tworzącej się fazy zielonej (211) - jako półproduktu.

Sumaryczna reakcja dla tworzenia YBa2Cu3O7-8 może być zapisana w postaci:

$$0.5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO = YBa_2Cu_3O_{6,5} + 2CO_2$$
 (XI)

Badania drogi, na jakiej z materiałów wyjściowych: $0.5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$ otrzymuje się produkt YBa₂Cu₃O_{7- δ}, wskazują na trzy reakcje następcze [40, 41, 42]

$$BaCO_3 + CuO = BaCuO_2 + CO_2$$
(XII)

$$\mathbf{Y}_{2}\mathbf{O}_{3} + \mathbf{BaCuO}_{2} = \mathbf{Y}_{2}\mathbf{BaCuO}_{5} \tag{XIII}$$

$$Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2CuO + (1-2\delta)/2O_2 = 2YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$$
 (XIV)

W oparciu o zamieszczone badania wyznaczono, że korzystne dla otrzymania powtarzalnych produktów YBa₂Cu₃O_{7- δ} są następujące temperatury: 850°C kalcynacja i 950°C właściwa synteza.

Reakcje prowadzące do powstania YBa₂Cu₃O_{7- δ} (123) z prekursorów szczawianowych, czy też węglanowych są podobne do rozpatrywanych powyżej, bo wymienione półprodukty ulegają rozkładowi w temperaturach niższych od temperatur tworzenia się fazy YBa₂Cu₃O_{7- δ} (123).

W przypadku prekursorów uzyskiwanych metodami "pirolizy" i "sol-żel" dodatkowym problemem jest wypalanie węgla (sadzy) – powstałego w wyniku rozkładu cytrynianów. Kalcynacja prekursorów musiała być prowadzona tak, żeby udało się tę substancję całkowicie wypalić [43].

Reasumując, należy podkreślić, że przy ogrzewaniu prekursorów i po wystąpieniu reakcji związanych z kalcynacją, spalaniem itp. tworzyła się faza 123 - ale bez widocznego na krzywej DTA efektu termicznego. Wynikało to z niskiej wartości entalpii reakcji tworzenia fazy 123 z tlenków [44]. Zamieszczone termogramy prekursorów YBCO zawierają w temperaturach powyżej 1000°C endotermiczny silny pik - charakterystyczny dla fazy 123. Także w przypadku prekursorów korzystne jest, żeby ostatni etap obróbki cieplnej przebiegał przy temperaturze 950°C.

Synteza Bi2Sr2CaCu2O8+8

Generalnie, synteza fazy Bi₁Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (Bi-2212) może mieć miejsce w wyniku reakcji pomiędzy składnikami wyjściowymi, takimi jak: Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ i CuO lub też w amorficznych prekursorach (o bliżej niezidentyfikowanym uporządkowaniu). Na rysunkach 33 i 34 porównano krzywe TG i DTA dla czystej fazy Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} z uzyskanymi dla wymienionych wyżej przypadków.

Krzywa TG dla amorficznych prekursorów (2) powyżej 400°C jest podobna do tej uzyskanej dla czystego związku Bi₂Sr₂CaCu₂O₈₊₈. Z kolei krzywa DTA dla fazy amorficznej ma część o charakterze egzotermicznym (krystalizacja i utlenianie) oraz część z efektami endotermicznymi – odpowiadającej reakcji perytektycznej dla czystej fazy $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. Natomiast mieszanka weglanów i tlenków (3) wykazuje na krzywej TG znaczny ubytek masy (kalcynacja), a obraz krzywej DTA jest bardzo skomplikowany – przez nakładanie się efektów pochodzących od etapów kalcynacji i od tworzenia się eutektyk.







Fig. 33. DTA curves for various BSCCO materials

Fig. 34. TG curves for various BSCCO materials

Reakcja sumaryczna tworzenia się $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$ może być zapisana następująco:

$$Bi_2O_3 + 2SrCO_3 + CaCO_3 + 2CuO = Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 + 3CO_2$$
 (XV)

W tym wieloskładnikowym układzie Bi2O3-CaO-SrO-CuO tworzenie się produktu końcowego przebiega poprzez szereg produktów pośrednich.

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej dla mieszanek poddawanych ogrzewaniu w stałych temperaturach pokazano na rys. 35. Z porównania wynika, że najpierw tworzyły się miedziany nie zawierające bizmutu, następnie faza pozbawiona wapnia Bi2Sr2CuO6 (tzn. 2201), a potem faza Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (2212). Nieco podobne wyniki uzyskano w pracy [45], gdzie tworzenie się poszczególnych faz udało się przyporządkować pewnym zakresom temperatur: 400-500°C - miedziany strontu, 500-560°C - miedziany wapnia i miedziany strontu z bizmutem, 600-650°C - faza 2201 i małe ilości fazy 2212 i dopiero powyżej 800°C faza 2212.

Tworzenie się fazy 2212 jest generalnie procesem bardzo powolnym i dlatego wymaga długiego czasu prowadzenia syntezy przy temperaturach 840-865°C (rys. 36).



with oxide after heat treatment at various Fig. 36. X-ray analysis of BSCCO sample after heat temperatures

treatment at various temperatures

Intensywność pików na rentgenogramie dla preparatów syntetyzowanych przez 24 h przy 860°C jest wyraźnie silniejsza aniżeli tych uzyskiwanych po 24 h spiekania przy 700°C. Wyniki badań mikroskopowych potwierdzają, że ze wzrostem czasu syntezy przy temperaturze 860°C rosły ziarna kupratu - rys. 37.



Rys. 37. Krystality BSCCO utworzone przez ogrzewanie w powietrzu mieszanki Bi₂O₃+SrCO₃+CaCO₃+CuO w temperaturze 860°C przez 24 h (z lewej) i przez 60 h (z prawej) Fig. 37. SEM images of BSCCO after reaction of mixture at 860°C

Tworzenie się fazy Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} z amorficznych prekursorów przebadano szczegółowo w pracach [36, 37, 38]. Podczas ogrzewania szkieł tworzyły się produkty pośrednie. Najpierw z materiału amorficznego przy 400-600°C krystalizował Bi2Sr2O3, potem Bi₂Sr₂CuO₆ i Bi₂(Sr,Ca)₂CuO₆, a w końcu przy ok. 700°C Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}.

Powstawanie fazy nadprzewodzącej przebiegało zgodnie z reakcją sumaryczną:

$$Bi_2Sr_2CuO_6 + CaCu_2O_2 + 0.5O_2 \rightarrow Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 + CuO$$
 (XVI)

W oparciu o amorficzne prekursory otrzymywano dobrej jakości masywne nadprzewodniki BSCCO. W tym celu prekursory po zmieleniu i sprasowaniu spiekano przy temperaturze 865°C przez 48-60 h.

Generalnie, wytwarzanie proszków BSCCO o powtarzalnych własnościach wymaga prowadzenia procesu kalcynacji przy 750°C przez 24 h i procesu syntezy właściwej przy temperaturze 865°C przez 60 h.

4.4. Charakterystyka termiczna miedzianów i ocena jakości proszków nadprzewodników w oparciu o analizę termograwimetryczną

W oparciu o liczne badania miedzianów metodami analizy termicznej wykazano, że metody te dostarczają jednoznacznych i dokładnych informacji o jakości tych preparatów. Szczególnie przy małych zawartościach faz pobocznych łatwiej udaje się stwierdzić ich obecność metodami analizy TG/DTA aniżeli w oparciu o rentgenowską analizę fazową.

Zamieszczone termogramy kupratów stanowią więc ich charakterystyki termiczne i zawierają przebiegi modelowych krzywych TG i DTA, odnoszące się do czystych substancji. Z kolei, zmiany w przebiegu tych modelowych krzywych świadczą o występowaniu faz pobocznych - w tym przypadku zanieczyszczeń.

BaCuO₂

Miedzian baru stanowi alternatywne źródło baru w preparatyce proszków nadprzewodników. Szczególnie korzystnie nadaje się do przygotowania mieszanek reaktywnych. Dla wytworzenia dobrego jakościowo proszku BaCuO₂ należy wyjściową mieszankę tlenku miedzi z węglanem baru poddawać dwustopniowej obróbce cieplnej, korzystnie w temperaturach 850°C i 910°C (po 24 h) - z międzyoperacyjnym mieleniem. Gotowy proszek BaCuO₂ ma kolor czarny, z lekkim odcieniem ciemnobrązowym. W przypadku wystąpienia odcienia szarego należy się liczyć ze znaczną domieszką nieprzereagowanego węglanu. Sytuacja taka może się też wytworzyć w wyniku przebiegu procesów starzenia:

$$4BaCuO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow BaCO_3 + Ba(OH)_2 + Ba_2CuO_3 + 3CuO$$
 (XVII)

W suchym powietrzu pozostaje miedzian barowy stabilny, przy czym dopiero w podwyższonych temperaturach ma miejsce "rozpuszczanie się" CO_2 z utworzeniem "węglanokupratów", np. $Ba_{44}Cu_{48}(CO_3)_6O_{81+x}$ [9], $Ba_2CuO_2(CO_3)$ [45] i $Ba_{88}Cu_{95,3}(CO_3)_{12}O_{169,6}$ [8].

Dodatkowym aspektem związanym z preparatyką miedzianu barowego jest możliwa zmienna zawartość tlenu w tym związku, tzn. BaCuO_{2+x}, przy czym wartość x zmienia się w dość wąskich granicach i wynosi wg badań własnych -0.05 < x < 0.15. W literaturze podaje się natomiast zakres 0 < x < 0.5 [47].

Zachowanie się miedzianu baru w trakcie ogrzewania przedstawiono na rys. 38. Można zauważyć, że dla próbki z początkową zawartością tlenu BaCuO_{2,05} najpierw przy ok. 400°C obserwuje się mały przyrost masy. W dalszym przebiegu krzywej TG występuje stopniowy ubytek masy i przy 1019°C zawartość tlenu osiąga poziom BaCuO_{1,84}. W tej temperaturze kuprat topi się niekongruentnie (pik DTA), a reakcji tej towarzyszy skokowa zmiana masy.





Rys. 38a. Termogram dla BaCuO₂ (011) w powietrzu Fig. 38a. Thermograph of BaCuO₂ (011) in air



Przedstawiony powyżej przebieg krzywych TG i DTA odnosi się do stosunkowo czystego preparatu i stanowi charakterystykę termiczną dla miedzianu barowego.

Reakcja perytektyczna dla miedzianu barowego może być zapisana następująco:

$$BBaCuO_2 \rightarrow Ba_2CuO_3 + L + 0.5O_2$$
 (XVIII)

Faza ciekła L stanowi mieszaninę tlenków miedzi i tlenku baru. Przy dalszym ogrzewaniu faza ciekła traci tlen. Na rys. 38 przedstawiono także, jakie gazy wydzielają się w początkowym okresie ogrzewania próbki. W próżni najpierw odpędzana była zaadsorbowana H_2O , następnie rozpoczynało się odszczepianie O_2 i w końcu uwalniane było wbudowane w sieć CO_2 .

YBa2Cu3O7.8

W celu uzyskiwania proszków wymaganej jakości konieczne jest prowadzenie operacji kalcynacji i spiekania w odpowiednio cienkiej warstwie proszku. Czystość takich produktów zależy także od jakości wyjściowych materiałów. W praktyce okazało się, że jest bardzo trudne uzyskiwanie czystych proszków nadprzewodzących bez obcych faz. Zwykle w produkcie finalnym obserwuje się mikroniejednorodności, obecność nieprzereagowanych tlenków i prostych miedzianów.

Szczególnie użytecznymi metodami badania takich proszków są rentgenowska analiza fazowa i analiza termiczna. Na rys. 39 przedstawiono spektra rentgenowskie dla czystych preparatów YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

Układ linii refleksów należy uznać za bardzo charakterystyczny. Dla preparatu o wysokiej zawartości tlenu - faza ortorombowa (ry s.39a), charakterystyczne refleksy układają się w sekwencji: mały-duży (013)-(110), duży-mały (006)-(200), duży-mały (116)-213), mały-duży (018)-(220).







400°C



 Rys. 39b. Charakterystyczne piki rentgenowskie fazy YBCO; próbka ogrzewana w 800°C
Fig. 39b. X-ray analysis of the heat-treated YBCO at 800°C

Natomiast uboga w tlen faza tetragonalna (rys. 39b) ma ich odwrotną sekwencję [48]. Praktyczną wskazówkę dla rozróżniania fazy tetragonalej od fazy ortorombowej opartą na porównaniu odpowiednich intensywności podano w pracy [49]. Jeżeli iloraz intensywności wynosi $I_{10061}/I_{12001} \approx 1,4$, to mamy do czynienia z fazą tetragonalną, a jeżeli jest on równy 2, to jest to faza ortorombowa.

Przez porównanie licznych termogramów wykazano, że obecność obcych faz można dokładniej określić metodami analizy termicznej aniżeli za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej [49].

Szczególnie czysty proszek YBa₂Cu₃O_{7.6} ma bardzo charakterystyczny termogram (rys. 40). W zakresie temperatur do ok. 400°C masa próbki pozostaje stała, a następnie postępuje powolny jej ubytek. Przy dalszym ogrzewaniu występuje skokowa zmiana masy, okres powolnego ubytku i następna druga skokowa zmiana masy.

Skokowej zmianie masy towarzyszą silne efekty endotermiczne: pierwszy przy około 1015°C, a drugi przy około 1235°C [50].

Jeżeli badana substancja zawiera choćby bardzo niewielkie ilości obcych faz, położenie tych dwóch charakterystycznych temperatur ulega zmianie, zwykle w kierunku niższych temperatur, a także pojawiają się dodatkowe piki na krzywej DTA.





Pierwszy efekt endotermiczny (P1) oznacza reakcję perytektyczną dla YBa₂Cu₃O_{7- δ} (reakcja (II) w rozdz.1; rozkład YBa₂Cu₃O_{7- δ} z utworzeniem tzw. zielonej fazy Y₂BaCuO₅ i fazy ciekłej):

$$2YBa_2Cu_3O_{7-\delta} \rightarrow Y_2BaCuO_5 + \{3BaCuO_2 + 2CuO\}_m + (1-2\delta)/2O_2$$
(IIa)

Wyrażenie { $3BaCuO_2 + 2CuO_m$ oznacza się krótko symbolem L. Dokładniej mówiąc, chodzi o ciekły roztwór typu [BaO-CuO_x].

Drugi efekt endotermiczny (P2) to reakcja perytektyczna Y_2BaCuO_5 (rozkład Y_2BaCuO_5 do Y_2O_3 i ubogiej w tlen fazy ciekłej):

$$Y_2BaCuO_5 \rightarrow Y_2O_3 + \{BaO + CuO_{1-x}\}_{f1} + x/2O_2$$
(XIX)

Reakcja (XIX) przebiega jednak w obecności fazy ciekłej L i dlatego ma miejsce w temperaturze 1235°C zamiast w 1247°C.

Jakość proszkowych preparatów YBa₂Cu₃O_{7.6} (YBCO) wytwarzanych różnymi metodami można porównać w oparciu o badania własności użytecznych, po wytworzeniu ceramiki. Ponieważ z proszków kupratów wytwarza się lite materiały (bulk materials) albo zwarte warstwy, więc parametrami o szczególnym znaczeniu są: kształt, wielkość i rozkład ziaren (dla procesów ich zagęszczania), czystość i zakres temperatur topnienia (dla procesów spiekania). Na rys. 41 porównano pod kątem tych parametrów proszki YBa₂Cu₃O_{7.8} otrzymywane metodami ceramicznymi i metodami mokrymi.

Bardzo drobne proszki można otrzymać jedynie metodami mokrymi, ale ich czystości nie udaje się zagwarantować, prowadząc standardowe procesy kalcynacji i spiekania (850 i 950°C). Świadczą o tym przede wszystkim przebiegi krzywej DTA, która dla licznych preparatów daleko odbiega od krzywej wzorcowej – od pojedynczego silnego efektu DTA przy ok. 1010°C.



	metoda s	ucha		metody me	metody mokre:			
	ceramic	zna	z kw. szczaw.	z kw. cytrynowym	z żelem cytryn.	z kw. mrówk.		
μm	10-20	5-9	1-2	1-3	3-4	5-6		
х	0,224	0,280	0,136	0,100	0,178	0,198		
% C	0,460	0,175	0,076	0,045	0,061	0,206		
Ba:Cu	2,08:3,00		2,05:3,00	2,03:3,00	1,89:3,00	1,85:3,00		

Rys. 41. Porównanie własności proszków YBCO otrzymanych różnymi metodami Fig. 41. Microstructure of sintered YBCO powders, DTA peaks and other properties Problem ten wydaje się mieć znacznie szerszy wymiar, ponieważ ocena proszków YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) dostępnych na rynku lub preparowanych w poszczególnych laboratoriach ma miejsce w zasadzie dopiero po wytworzeniu określonych wyrobów. Bada się własności nadprzewodzące, np.: masywnych elementów lub targetów do rozpylania katodowego, czy też kabli oraz drutów i ocenia się w ten sposób jakość wyjściowego proszku. Własności wyrobów to zarówno wynik związany z jakością użytego proszku, jak i ze skutecznością prowadzenia operacji ich przetwarzania.

W oparciu o wieloletnie doświadczenia można stwierdzić, że generalnie występuje problem tzw. "brudnych próbek", tzn. takich, które zawierają małe ilości faz obcych. Te zanieczyszczenia trudne do wykrycia metodami rentgenowskimi są możliwe do stwierdzenia metodami TG/DTA.

W licznej literaturze przedmiotu można znaleźć przykłady konstruowania diagramów fazowych w oparciu o takie nieczyste preparaty (np.: [51]), analizy mechanizmu topienia niekongruentnego zanieczyszczonych kupratów i ich krystalizacji [np.: 52,53] i reakcji tworzenia się faz nadprzewodzących w układzie zawierającym nadmiar różnych faz [np.: 53]. Jest jasne, że używanie "brudnych próbek" do powyższych celów może prowadzić do błędnej interpretacji. Do tej grupy wyników należy też zaliczyć bardzo rozbieżne wartości temperatury reakcji perytektycznej dla YBa₂Cu₃O_{7- δ} - pomiędzy 998 i 1015°C [54, 55]. "Brudne próbki" powstają też w wyniku niechcianego wprowadzania zanieczyszczeń w procesie obróbki materiałów, np.: topnienie w tyglach alundowych [56].

Także w takim przypadku jedynie metoda analizy termicznej daje możliwość stwierdzenia wystąpienia kontaminacji. Po wprowadzeniu do preparatu YBCO ok. 1% wagowego cynku albo aluminium (w postaci tlenkowej) uzyskano wyraźnie przesunięcie temperatury perytektycznej z 1015°C - dla czystego YBa₂Cu₃O₇₋₈ do 985°C dla YBa₂(Cu,Zn)₃O₇₋₈ i do 963°C dla YBa₂(Cu,Al)₃O₇₋₈. Takie celowo wprowadzone domieszki, np.: Al i Zn obniżały własności proszków nadprzewodzących YBCO i BSCCO oraz zmieniały ich charakterystyki termiczne [57]. Aluminium wbudowane w sieć krystaliczną YBCO znacznie przyśpieszało wzrost krystalitów tej fazy. Gołym okiem można było zaobserwować lustrzanie błyszczące płytki, niestety o własnościach półprzewodnikowych.



Rys. 42. Krzywe DTA dla czystego preparatu YBCO oraz dla preparatów dotowanych cynkiem i aluminium Fig. 42. DTA curves for various YBCO samples

REBa2Cu3O7.8

Porównanie termogramów dla innych związków typu 123 przedstawiono na rys. 43. Jest oczywiste, że występuje duże podobieństwo do fazy YBCO. Jeżeli chodzi o różnice, to są one widoczne w wyższej niż dla YBCO temperaturze reakcji perytektycznej (T_p) – tabl.13.

					Tablica 1	3
manufal durament	dla	- Adminish	6	102		

Metal	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Но	Er	Tm	Yb
T _p [58]	1090	1090	1060	1050	1030	1010	1000	990	980	960	900
T _p [62]			1060		1045	1005	1005				950

Porównanie wartości temperatury perytektycznej dla różnych faz 123 w °C

Występuje nawet wyraźna zależność pomiędzy wartością T_p i promieniem jonowym metali ziem rzadkich RE [58]. Co się tyczy fazy Nd123, to wykazuje ona dodatkową niestechiometrię wynikającą z zastępowania atomów baru przez atomy neodymu. Mówi się o roztworach stałych Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O₇₋₈ - Nd123SS [59]. Wielkość temperatury perytektycznej zależy silnie od wartości parametru x i zmienia się od temperatury 1093°C dla x=0 do 1076°C dla x=0,25 [60]. Podobne zachowanie jak roztwory stałe "123SS" dla neodymu pokazują też fazy 123 z La, Pr, Sm, Eu i Gd.



Rys. 43. Termogramy różnych faz 123 w powietrzu (szybkość ogrzewania 10 K/min) Fig. 43. Thermographs of various 123 phases in air (10 K/min)

Na uwagę zasługuje jeszcze tzw. "coctail", tzn. faza 123, która zamiast jednego atomu metalu ziem rzadkich (RE) zawiera kilka takich metali. Nie chodzi tu wcale o mieszaninę kilku faz 123 z różnymi kationami ziem rzadkich, lecz o związek chemiczny ze zdeformowaną siecią krystaliczną, zawierającą wbudowane kationy o różnych promieniach jonowych. Obok ważnego aspektu poznawczego faza ta (a nie mieszanina faz) ma korzystniejsze własności nadprzewodzące aniżeli typowy YBCO [61]. Przedstawione na rys. 43 termogramy wskazują, że badane preparaty 123 zawierają oprócz faz 123, z charakterystycznymi wartościami temperatury perytektycznej, także fazy poboczne. Fazy te są odpowiedzialne za występowanie na krzywej DTA dodatkowych efektów.

YBa2Cu4O8

Faza 124 (formalna wartościowość miedzi Cu^{2,25+}) jest w podwyższonych temperaturach stabilniejsza od fazy 123, ale trudniejsza w preparowaniu. Korzystnie wytwarza się ją w wysokich temperaturach i przy wysokim ciśnieniu [63].

W badaniach fazy 124 w pierwszej kolejności dokonano interesującego porównania preparatów wytworzonych różnymi metodami. Preparaty zsyntetyzowane z mieszaniny YBa₂Cu₃O_{7.8} z CuO pod wysokim ciśnieniem (500 bar, 1000°C) zawierały stosunkowo mało zanieczyszczeń - ślady (Y₂BaCuO₅ i BaCuO₂). Natomiast preparaty wytwarzane pod normalnym ciśnieniem zarówno drogą ceramiczną (spiekanie w tlenie przy 780 i 815°C, 100 h), jak i z żelu z kwasem cytrynowym (spiekanie w tlenie przy 900-920°C) zawierały znaczne ilości faz obcych (rys. 44). Porównanie wymienionych preparatów z materiałem komercyjnym przedstawiono w tabl.14 [64].

Tablica 14

Próbka	Faza główna	Fazy poboczne	Zaw. C, %	D50, µm
1) synteza pod wysokim	YBa ₂ Cu ₄ O ₈	Y ₂ BaCuO ₅	0,21	28,1
ciśnieniem, 500 bar, 1000°C	14 DA (P. OL.)	BaCuO ₂		talling an
2) synteza pod normalnym	YBa ₂ Cu ₄ O ₈	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	0,31	21,8
ciśnieniem, 780 i 815°C	C. C. State and State	CuO	Department of the	CONTRACT.
	1.1.1.1.1.1.1.1.1	BaCO ₃		ou much in
		BaCuO ₂		
		Y ₂ BaCuO ₅		
3) synteza na bazie żelu	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	YBa ₂ Cu ₄ O ₈	0,46	3,9
cytrynowego, 900-920°C	1 2 Table 1 1	Y ₂ BaCuO ₅		
and it is a start of the start of the		BaCuO ₂		
		CuO		
4) "stary" materiał komercyjny	BaCO ₃	BaCuO ₂	3,35	10,8
	1000	CuO		
		Y ₂ BaCuO ₅		
	1.000	YBa ₂ Cu ₄ O ₈	7	

Jakość preparatów o składzie nominalnym YBa₂Cu₄O₈

Próbki YBa₂Cu₄O₈ podlegały intensywnym procesom starzenia się, tak że przy dłuższym ich przechowywaniu ulegały rozpadowi (próbka 4). Wynikało to w pierwszej kolejności z podwyższonej zdolności substancji do adsorpcji pary wodnej i CO₂. Stwierdzono, że ilości zaadsorbowanych gazów wzrastały ze stopniem rozdrobnienia preparatów. Na rys.45 pokazano przebiegi krzywych TG i MS (próżnia) dla preparatu 1) – tabl.14.







Proszek YBa₂Cu₄O₈ przy ogrzewaniu w próżni tracił zaadsorbowaną wodę, następnie O₂ i w końcu ulegał odszczepianiu CO₂.

Odszczepienie tlenu przy ogrzewaniu w powietrzu było związane z efektami endotermicznymi przy temperaturach 799, 820 i 919°C. Dzięki powyższym badaniom wykazano, że faza YBa₂Cu₄O₈ ma znacznie silniejsze własności adsorpcyjne w stosunku do gazów aniżeli faza YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Można więc przypuszczać, że faza YBa₂Cu₄O₈ ma silniejsze właściwości katalityczne niż YBa₂Cu₃O_{7-δ}, którego zdolności katalityczne, choć interesujące, jednak nie rokują możliwości praktycznych zastosowań [65].

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Kupraty bizmutowe mają kolor czarny i są stosunkowo odporne na starzenie się w powietrzu atmosferycznym. Także te preparaty nie są zwykle pozbawione zanieczyszczeń, przy czym jest znacznie trudniej wytworzyć je w czystości, jaką się udaje uzyskać dla YBa₂Cu₃O_{7.8}.

Termogram dla Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} przedstawiono na rys. 46. (Naważka 100 mg, powietrze 150 ml/min, szybkość ogrzewania 10 K/min).







Pewne podobieństwa do poprzedniego rysunku wynikają z podobnego zachowania się kupratów podczas ich ogrzewania. Faza $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ jest stabilna do ok. 500°C i traci przy dalszym ogrzewaniu tlen - od ok. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8,2}$ do ok. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{7,8}$ i w końcu w

temperaturze 879°C ulega reakcji perytektycznej z utworzeniem mieszaniny faz stałych – faz wolnych od bizmutu: (Sr,Ca)CuO₂ (1:1 faza) i (Sr,Ca)₂CuO₃ (2:1 faza), fazy wolnej od miedzi: Bi₂(Sr,Ca)₃O₆ oraz fazy cieklej (L) bogatej w bizmut:

 $2Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta} \rightarrow (Sr,Ca)CuO_2 + (Sr,Ca)_2CuO_3 + Bi_2(Sr,Ca)_3O_6 + L + O_2 (XX)$

Jest charakterystyczne, że reakcji (XX) - topienie niekongruentne towarzyszy odszczepianie tlenu, co na krzywej TG przejawia się skokową zmianą masy. Przebieg krzywej TG w dalszym jej przebiegu jest związany z parowaniem związków bizmutu. W oparciu o liczne badania termograwimetryczne preparatów $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ stwierdzono, że występowanie dodatkowych efektów na krzywej DTA oraz ubytek masy większy niż ok. 2,3 % świadczy jednoznacznie o gorszej jakości preparatu (obecność obcych faz) – co nie zawsze udaje się zidentyfikować drogą rentgenowskiej analizy fazowej.

$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$

Preparaty Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} (2223) stwarzają jeszcze większe trudności w procesie syntezy, co wynika z występowania w diagramach fazowych [66] obszarów o zmiennym składzie i z bardzo powolnego przebiegu reakcji. Wychodząc z odpowiedniej mieszaniny węglanów i tlenków stosuje się wielostopniowy proces kalcynacji i spiekania w temperaturach: 750°C 24 h, 825°C 24 h i 850°C 60 h, z międzyoperacyjnym mieleniem.

Przez częściowe zastąpienie bizmutu ołowiem $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ udaje się znacznie łatwiej uzyskiwać fazę 2223. Na rys. 47 przedstawiono typowe przebiegi krzywych TG i DTA dla fazy 2223. Uzyskana charakterystyka termiczna dla fazy 2223 stanowi wzorzec dla oceny innych preparatów.

Literatura do rozdz. 4

- C.N.R. Rao, R. Nagarajan, R. Vijayaraghavan, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 1-22.
- 2. A.W. Sleight, Physics Today, June (1991) 24-30.
- 3. Y. Tretyakov, E.A. Goodlin, Russ. Chem. Rev. 69 (2000) 1-34.
- 4. G. de With, in Materials Science and Technology, Vol. 17A, Processing of Ceramics, R.W. Cahn, P. Hausen, E.J. Kramer, eds. VCH, Weinheim 1996.
- 5. A. Boudene, K. Hack, A. Mohammad, D. Neuschütz, E. Zimmermann, Z. Metallkd. 83 (1992) 663-668.
- 6. O. Kubaschewski, C.R. Alcook, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1979.
- 7. T. Itoh, J. Mater. Sci. Lett. 22 (2003) 185-189.
- J. Löns, M. Ueltzen, J. Plewa, BaCuO₂ ein Oxocarbonat mit inverser Sodalith-struktur, V. Jahrestagung Kristallographischen Gesellschaft, März 1997, Hamburg.
- 9. A.C. Aranda, J.P. Attfield, Angew. Chem. 105 (1993) 1511-1512.
- H. Altenburg, J. Hauck, J. Plewa, M. Ueltzen, Verfahrensentwicklung zur Herstellung von texturierten HTSL-Massivmaterialien. HTSL-Entwicklung und Substratzüchtung, BFT-Forschungsbericht (13N5555), Steinfurt, Juni 1995.
- 11. J. Plewa, A. DiBenedetto, H. Altenburg, G. Eßer, O. Kugeler, G.J. Schmitz, J. Therm. Anal. 48 (1997) 1011-1026.
- 12. C. Mao, L. Zhou, F. Cui, H. Li, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1451-1458.
- M.K. van Bael, E. Knaepen, A. Kareleva, I. Schildermana, R. Nouwen, J.D. Haen, M.D. Olleslaeger, C. Quaeyhaegens, D. Franco, J. Yperman, J. Mollens, L.C. van Pouche, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 82-89.
- 14. H. Medelius, D.J. Roweliffe, Mater. Sci. Eng. A109 (1989) 289-292.

- 15. A. Bhargava, I Mackinnen, T. Yamashita, D. Page, Physica C 241 (1995) 53-62.
- 16. G.S. Grader, P. Yossefov, G.M. Reisner, G.E. Shter, Physica C 290 (1997) 70-88.
 - 17. Y.T. Huang, Physica C 294 (1998) 140-146.
 - 18. D.H.A. Blank, H. Krukhof, J. Flokstra, J. Phys. D: Appl. Phys. 21 (1988) 226-227
 - 19. D. Segal, Chemical synthesis of advanced ceramic materials, Cambridge University Press, 1990.
 - 20. H. Zheng, J.D. Mackenzie, Mater. Lett. 7 (1998) 182-184.
 - 21. Y.-K. Sun, I.-H. Oh, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4296-4300.
 - 22. T. Brylewski, K. Przybylski, Appl. Supercond. 1 (1993) 737-738.
 - 23. P. Karen, A. Kjekshus, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 547-581.
 - M. Ueltzen, Ch. Seega, H. Altenburg, Vorrichtung zur Stabilisierung von Flammen", DE 4338901.5 (16.11.93).
 - 25. H.S. Koo, T.Y. Tseng, R.S. Liu, Y.T. Huang, K.S. Kuanm P.T. Wu, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L41-L44.
 - 26. M. Ueltzen, H. Altenburg, C. Seega, D. Litzkendorf, K. Fischer, P. Görnert, Applied Superconductivity, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 1, 148 (1995) 179-183.
 - 27. L. Stoch, I. Wacławska, J. Thermal Anal. 42 (1994) 99-112.
 - 28. T. Komatsu, K. Matsusita, Therm. Acta 174 (1991) 131-151.
 - 29. F. Miyaji, T. Yoko, S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids 126 (1990) 170-172.
 - 30. J. Sestak, J. Therm. Anal. 36 (1990) 1639-1650.
 - 31. H. Zhang, Y. Hu, J.D. Mackenzie, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1679-1681.
 - 32. M. Tatsumisago, C.A. Angele, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 600-602.
 - I. Matsubara, Y. Hashimoto, K. Alago, H. Yamashita, M. Kinoshita, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L14-L16.
 - 34. T. Komatsu, R. Sato, Y. Kuken, K. Matusita, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2795-2800.
 - B. Koscielska, B. Andrzejewski, W. Sadowski, L. Morawski, Supercond. Sci. Technol. 15 (2002) 1017-1021.
 - 36. J. Plewa, G. Schmitz, E. Preisler, H. Altenburg, J. Therm. Anal. 39 (1993) 669-680
 - J. Plewa, S. Cherepov, D. Kohler, J.F. Löns, H. Altenburg, J. Therm. Anal. 45 (1995) 395-403.
 - 38. J Plewa, H. Altenburg, J. Hauck, D. Trinschek, Therm. Acta 216 (1993) 229-248.
 - 39. H.K. Kissinger, J. Res. NBS 57 (1956) 217-221.
 - 40. A.M. Gadalla, T. Hegg, Therm. Acta 145 (1989) 149-163.
 - 41. R.K. Sinha, R.K. Sinha, S.K. Srivastava, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 236-245.
 - 42. J. Sestak, N. Koga, Therm. Acta 203 (1992) 321-337.
 - 43. Y. Masuda, R. Ogawa, Y. Kawate, K. Matsubara, T. Tateishi, S. Sakka, J. Mater. Res. 8 (1993) 693-698.
 - 44. Z. Zhou, A. Navrotsky, J. Mater. Res. 7 (1992) 2920-2935.
 - 45. M. Boeva, M. Khodos, A. Fotiev, Zh. Neorg. Khim. 40 (1995) 187-188.
 - 46. A.R. Armstrong, H.S. Obhi, P.P. Edwards, J. Solid State Chem. 106 (1993) 120-134.
 - 47. W. Wong-Ng, L.P. Cook, Powder Diffr. 9 (1994) 1-10.
 - 48. M.L. Post, G. Pleizer, J. Solid State Chem. 107 (1993) 166-174.
 - 49. H. O'Bryan, P. Gallagher, Solid State Ionics, 32/33 (1989) 1143-1148.
 - 50. J. Plewa, H. Altenburg, J. Hauck, Thermochimica Acta 255 (1995) 177-190.
 - 51. J. Przyluski, K. Kolbrecka, K. Borowiec, J. Therm. Anal. 38 (1992) 2067-2075.
 - 52. M. Kikuchi, Y. Syono, A. Tokiwa, K. Oh-Ishi, H. Arai, K. Hiraga, N. Kobayshi, T. Sasaoka, Y. Muto, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1066-L1069.
 - 53. M.W. Shin, A.I. Kingon, T.M. Hare, C.C. Koch, Mater. Lett. 15 (1992) 13-18.
 - 54. Z.T. Zeng, Y.F. Ren, J. Meng, J. Therm. Anal. 42 (1994) 957-962.
 - 55. M. Nakamura, C. Krauns, Y. Shiohara, J. Mater. Res. 11 (1996) 1076-1081.

- 56. Y. Abe, H. Hohono, M. Hosoe, J. Iwase, Y. Kubo, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1341-1342.
- 57. H. Altenburg, J. Hauck, J. Plewa, M. Ueltzen, HTSL-Entwicklung und Substratzucht, BMBF-Forschungsprojekt, 13N5555, Steinfurt, April 1993.
- M. Muralidhar, H.S. Chauhan, T. Saitoh, K. Kamada, K. Segawa, M. Murakami, J. Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 663-669.
- 59. E. Godolin, A. Oka, J.G. Wen, Y. Shiohara, M. Kambara, T. Umeda, Physica C 299 (1998) 279-300.
- P. Yossefov, G.E.Shter, G.M. Reisner, A. Friedman, Y. Yeshuran, G.S. Grader, Physica C 275 (1997) 299-310.
- 61. M. Muralidhar, M. Jirsa, N. Sakai, M. Murakami, Supercond. Sci. Technol. 16 (2003) R1-R30.
- 62. Ch. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada, Y. Shiohara, Z. Phys. B 96 (1994) 207-212.
- 63. J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki, B. Bucher, Nature (London) 334(1988) 660.
- 64. J. Plewa, C. Magerkurth, J. Schifter, P. Mueffels, C. Seega, H. Altenburg, Thermochemical investigation of YBa₂Cu₄O₈, 7th Europ. Conf. on Calorimetry and Thermal Anal., Zakopane, Sept. 1997, Proc.
- 65. J. Hauck, B. Bischof, K. Mika, E. Janning, H. Libutzki, J. Plewa, Physica C 212 (1993) 435-439.
- 66. P. Majewski, J. Mater. Res. 15 (2000) 854-870.

5. PRZYDATNOŚĆ ANALIZY TERMICZNEJ DLA METOD WYTWARZANIA CERAMIKI NADPRZEWODZĄCEJ

Wśród procesów wytwarzania ceramiki nadprzewodzącej z proszków występują operacje obróbki cieplnej obejmujące: odpędzanie dodatków z masy do prasowania lub z pasty na warstwy, spiekanie, czy też utlenianie ceramiki. Te procesy wywoływane termicznie mogą być z jednej strony monitorowane metodami analizy termicznej, a z drugiej strony to analiza termiczna daje możliwości określenia parametrów dla ich prowadzenia. Zwykle jednak dla scharakteryzowania i prawidłowego wytwarzania ceramiki potrzebny jest też udział innych metod – mikroskopii elektronowej i optycznej oraz analizy rentgenowskiej.

Prowadząc systematycznie analizę termiczną materiałów, na każdym etapie wytwarzania ceramiki nadprzewodzącej uzyskano wiele informacji zarówno o tychże materiałach, jak i o właśnie zrealizowanym procesie, np. suszenia, spiekania itp. Wykorzystując jeszcze wyniki analizy mikroskopowej i rentgenowskiej, uzyskuje się lepszą możliwość wnikania w ich skuteczność i stwierdzenia, czy np.: proces suszenia przebiegał prawidłowo, a spiekanie zrealizowano w odpowiedniej temperaturze. W przypadku gdy ceramika nadprzewodząca wytwarzana jest z udziałem fazy ciekłej, to zjawiska topnienia i krzepnięcia mogą być dokładnie zbadane właśnie przy użyciu metody DTA. Z kolei, dla procesów wytwarzania grubych warstw ceramicznych, reakcje wypalania dodatków z pasty można prześledzić metodami TG i DL.

5.1. Wytwarzanie materiałów masywnych i udział DTA/TG w tych procesach. Formowanie i zagęszczanie proszków

Generalnie zdolność proszków ceramicznych i metalicznych do zagęszczania jest uwarunkowana wielkością i kształtem ziaren, rozkładem wielkości średnicy ziaren i gęstością materiału. Na rys. 48 przedstawiono typowe krzywe rozkładu ziarnowego dla proszków nadprzewodników wytwarzanych metodą ceramiczną. Gruboziarnisty proszek YBCO i reaktywna mieszanka dla YBCO miały jednomodalny rozkład ziaren - co uzyskiwano przez mielenie materiału w planetarnym młynie kulowym (Fritsch) z dodatkiem acetonu.



Fig. 48a. Grain size distribution of reactive mixture



Rys. 48b. Krzywe rozkładu ziarnowego dla proszku YBCO wytwarzanego metodą ceramiczną Fig. 48b. Grain size distribution of YBCO sample

Ziarna tych materiałów mają najczęściej kształt nieregularny (zob. rys. 41) i stanowią aglomeraty płytkowatych ziaren pierwotnych. Anizotropia ziaren prowadzi w konsekwencji do anizotropii w ich zagęszczaniu i w spiekaniu. Także zakres temperatur tworzenia się fazy ciekłej podczas ogrzewania proszków zależy od wielkości ich cząstek (co pokazano w

Technologii teksturowania). W celu wyeliminowania tej niedogodności oraz lepszego zagęszczenia i usunięcia porów korzystnie jest poddać proszek granulacji [1].

Do wytwarzania ceramiki stosowano klasyczną metodę prasowania i spiekanie proszków. Zdolność proszków do prasowania stanowiła także w tym przypadku ważny problem technologiczny.

Proszki miedzianów w zależności od kształtu i wielkości ziaren, a także od własności plastycznych i możliwości mechanicznego zakotwiczania się można było sprasować i zagęścić z użyciem znacznych sił mechanicznych, uzyskując przy tym różne gęstości wyprasek.

Generalnie jednak proszki miedzianów nadprzewodzących stanowią stosunkowo trudny materiał do prasowania, co wynika z łamliwości i twardości ziaren proszku. Zdolność do prasowania jednoosiowego proszków nadprzewodnikowych testowano przy użyciu matrycy stalowej. Dla proszku YBCO i dla mieszanek reaktywnych (bez dodatku środków poślizgowych) stwierdzono, że, zwiększając ciśnienie prasowania w zakresie od 1,3 do 2,3 GPa, wymuszano wzrost ciśnienia potrzebnego do wypchania wypraski (ϕ =5-10 mm, h=10-20 mm) z matrycy w zakresie od 0,6 do 1,3 GPa (rys. 49a). W tych warunkach dochodziło też do uszkadzania matrycy.

Aby znaleźć zależność pomiędzy siłą prasowania i gęstością wyprasek dla YBCO i mieszanek reaktywnych, wykonano badania przy znacznie niższych ciśnieniach prasowania, a wyniki przedstawiono na rys. 49b. Można zauważyć, że ze wzrostem siły nacisku przy prasowaniu rosła gęstość wyprasek. Podobną zależność zbliżoną do liniowej dla proszku BSCCO uzyskano w pracy [2], przy stosowaniu ciśnienia prasowania w dużo szerszym zakresie.









Fig. 49b. Experimental relationships between pressing power and green density for compacted powder

Tendencja ta odpowiada też znanej semilogarytmicznej zależności pomiędzy gęstością a ciśnieniem prasowania [3]. Stwierdzono też, że gęstość i twardość prasowanych tabletek zmieniała się wzdłuż ich średnicy. W niektórych przypadkach następowało rozwarstwianie się tabletek. Stosując natomiast dodatki środków poślizgowych, wytwarzano tabletki przy ciśnieniu prasowania rzędu 0,5 GPa i przy ciśnieniu wypychania 0,02 GPa (przy średnicy matrycy wynoszącej 11 mm).

Przy prasowaniu większych elementów, a zwłaszcza wydrążonych cylindrów (\$\$\phi=45 mm\$, h=10-20 cm, d=5 mm\$) jako środka poślizgowego dodawano do proszków terpineolu (5-10 %) [4]. Pozwoliło to na wytwarzanie dobrej jakości wyprasek w postaci wydrążonych cylindrów, stosując ciśnienia rzędu 0,1 GPa (ciśnienie wypychania rzędu 0,02 GPa).

Gotowe wypraski poddawano procesowi suszenia. Proces suszenia proszków z dodatkiem terpineolu można prześledzić w oparciu o przebiegi krzywych TG, DTG, DTA i DL - rys. 50. Proszek YBCO o zawartości ok. 1,7% terpineolu wykazuje przy ogrzewaniu w powietrzu stałą masę dopiero przy ok. 400°C. Z przebiegu krzywej DTG wynika, że w temperaturach 220-260°C następuje najszybsze wypalanie terpineolu. Potwierdza to przebieg krzywej DTA, na której można zaobserwować efekty egzotermiczne. Z kolei, krzywa DL zawiera szereg punktów szczególnych pomiędzy 93 i 311°C, przy czym procesowi wypalania dodatku towarzyszył skurcz w przedziale temperatur pomiędzy 163 i 194°C, a następnie w wyniku opuszczania ceramiki przez produkty spalania i pirolizy miało miejsce przejściowo jej pęcznienie. Dopiero po osiągnięciu temperatury 310°C obserwowano ok. 1-procentowy skurcz po wypaleniu dodatków.



Rys. 50. Porównanie krzywych TG i DTG oraz DTA i DL dla sprasowanej masy z YBCO Fig. 50. Comparison of TG, DTG, DTA and DL curves for moulded material (YBCO with binder)

Podobnie dla proszku BSCCO z 2% terpineolu – rys. 51 maksimum na krzywej DTA miało miejsce w temperaturze 283°C (efekt egzotermiczny).



Rys. 51. Termogram sprasowanej masy BSCCO Fig. 51. Thermograph of moulded material (BSCCO with binder)

W oparciu o te analizy proces suszenia prowadzono tak, ażeby przebiegał on w krytycznym zakresie temperatur możliwie powoli. Wypraski zawierające terpineol (lub inny środek poślizgowy, np.: Zusoplast albo Optapix – Fa. Zschimer & Schwarz) poddawano więc starannemu powolnemu suszeniu w zakresie temperatur 80-200°C. Na rys. 52 przestawiono wygląd cylindrów uzyskanych przez prasowanie masy z YBCO i suszonych zbyt szybko [4]. surface of a swietle maxim



Rys. 52. Rysy i nieciągłości powstałe po szybkim wysuszeniu sprasowanej masy Fig. 52. Photo of rapidły drying moulded hollow cylinder

Szybkie suszenie prowadziło do niszczenia wypraski, a odpowiednio powolne do jej dodatkowego zagęszczenia (dla środka Zusoplast skurcz rzędu 5%).

Analizując proces prasowania jednoosiowego proszku YBCO z nadmiarem tlenku itru (mieszanka 1,3) do postaci walców o długości 70-80 mm, średnicy zewnętrznej 41,6 mm i średnicy wewnętrznej 20,3 mm i suszenia wyprasek, stwierdzono, że w wyniku suszenia wymiary radialne cylindrów zwiększały się o 0,49% i 1,32% (odpowiednio dla średnicy zewnętrznej i wewnętrznej), a objętość geometryczna zmniejszyła się o 0,1%. Występowała więc anizotropia w procesie suszenia, a więc miała także miejsce anizotropia upakowania przy prasowaniu jednoosiowym.

Dla wytworzenia z proszków nadprzewodnikowych wydrążonych cylindrów o długościach powyżej 10 cm stosowano prasowanie izostatyczne (KIP 500 P.O. Weber) i matrycę poliuretanową z rdzeniem stalowym. Dodając także w tym przypadku terpineolu do proszku, udało się uzyskiwać wypraski (także z dnem) o średnicy ϕ =45 mm, o grubości ścianki d = 1-2 mm i długości 30-40 cm. Ciśnienie prasowania wynosiło 0,1 GPa, czas wytrzymywania 2 minuty, a fazy narastania i spadku ciśnienia trwały po ok. 15 min. Stosując wyższe wartości ciśnienia prasowania, nie udało się zachować nieuszkodzonej wypraski przy jej wyjmowaniu z matrycy poliuretanowej [5].

Mieszanki reaktywne miały średnią średnicę ziaren w przedziale 5-6 µm i "quasi-unimodalny" rozkład ziaren. Przy mieleniu tworzyły się jednak aglomeraty, które w procesie prasowania ulegały deformacji i po spiekaniu były przyczyną występowania lokalnych obszarów porowatych. Użycie środków poślizgowych do prasowania i staranne przygotowanie mieszanki (przecieranie mieszanki proszku z terpineolem przez sito 93 µm) pozwoliło na wyrównanie braku własności plastycznych w mieszankach reaktywnych i nierozsypywanie się ziaren proszku. Przykłady wyprasek zawarto w tabl.15.

Tablica 15

Forma	Prasowanie/ ciśnienie	Wymiary	Warunki prasowania	Uwagi
wdrążony cylinder	jednoosiowe, 0,1 GPa	$\phi = 4-5 \text{ cm}, d = 5 \text{ mm}, h = 10-20 \text{ cm}$	+10% terpineolu	grubościenne
cylinder	jednoosiowe, 0,1-0,2 GPa	φ=2 cm, h=1 cm	na sucho	siła wypychająca >50% siły prasowania
cylinder	jednoosiowe, 0,2 GPa	φ=8 cm, h=1 cm	+5% terpineolu	
wdrążony cylinder	izostatycznie 0,2 GPa	φ=4 cm, d=4 mm, h=30 cm	+2% terpineolu	cienkościenne

Przykłady zagęszczania proszków przez prasowanie

5.2. Procesy spiekania proszków nadprzewodzących w świetle analizy termicznej

Wytwarzanie ceramiki, w tym ceramiki nadprzewodzącej, polega na spiekaniu w wysokiej temperaturze proszku wstępnie zagęszczonego przez prasowanie. Siłą napędową procesu spiekania jest zmniejszenie energii układu, a objawem spiekania jest zagęszczenie materiału [6]. Jako procesy jednostkowe procesu spiekania wyszczególnia się zjawiska transportu materii, które obejmują: dyfuzję powierzchniową, dyfuzję objętościową oraz transport przez fazę gazową poprzez odparowanie i kondensację [7, 8].

W ogólności, proces spiekania stanowi bardzo ważną operację technologiczną pozwalającą na nadanie ceramice odpowiednich własności mechanicznych i funkcjonalnych. W inżynierii materiałowej wyróżnia się dla materiałów ceramicznych: wstępne spiekanie (otrzymanie wysokoreaktywnych półproduktów), wygrzewanie (likwidacja naprężeń, utleniania oraz dalszego wzrostu ziaren), a także spiekanie (temperatura rzędu 2/3-4/5 temperatury topnienia) w fazie stałej i spiekanie z udziałem fazy ciekłej - dla dalszego po prasowaniu zagęszczenia materiału [8]. Złożoność i wielokierunkowość procesów zachodzących w toku spiekania stwarza szczególne trudności w analizie tych procesów, zwłaszcza że przedmiotem badań są najczęściej tzw. objawy spiekania [9], czyli zmiany wymiarów i zmiany mikrostruktury próbek.

Za pomocą metod termicznych uzyskuje się informacje o skurczu, tworzeniu się faz ciekłych i zmianie własności termicznych ceramiki. Razem z badaniami rentgenograficznymi i mikroskopowymi można dokonywać analizy procesu spiekania.

W przypadku nadprzewodników stosuje się najczęściej spiekanie z udziałem fazy ciekłej. Dalsze zagęszczenie proszku nadprzewodnikowego w wyprasce i nadanie jej wyższych własności wytrzymałościowych prowadzi się w procesie spiekania, tak aby wytworzyć ceramikę o własnościach nadprzewodzących, tzn. jednofazową, mającą ziarna skontaktowane elektrycznie i mechanicznie. Te własności funkcjonalne stanowią zawsze decydujące kryterium skuteczności prasowania i spiekania proszków nadprzewodzących. Według [10] w inżynierii nadprzewodników ceramicznych centralne znaczenie mają granice ziaren. Problem ten można rozumieć jako kontrolę możliwości transportu prądu, w tym nadprzewodzącego, przez kontakty ziaren w ceramice nadprzewodnikowej. Transport prądu jest uzależniony od własności indywidualnych ziaren i ich granic - granulometria, oraz od sposobu ułożenia i skontaktowania ziaren - mikrostruktura i steksturowanie. Jeżeli własności granulometryczne proszku mają związek z jego wytwarzaniem, w tym z kalcynacją prekursorów i syntezą przez spiekanie, to mikrostruktura bezpośrednio wynika z rodzaju użytego proszku, sposobu jego mechanicznego i termicznego zagęszczania. W tym sensie spiekanie jest ważną operacją technologiczną, a jego przebieg i mechanizm ma wiele aspektów poznawczych.

Proces spiekania nadprzewodników stanowi przedmiot licznych badań. Prace przeglądowe z tego zakresu obejmują przede wszystkim liczne wersje specjalnego spiekania z udziałem fazy ciekłej oraz omówienie mechanizmu tego procesu [11, 12, 13, 14].

Spiekanie proszków nadprzewodnikowych w fazie stałej

Dla stwierdzenia wielkości skurczu nieodwracalnego towarzyszącego spiekaniu sprasowanych proszków nadprzewodnikowych wykonano serię badań na tabletkach o wymiarach: średnica 8 mm, grubość 2 mm. Tabletki wytwarzano w matrycy stalowej przy nacisku 6 t, a jako środka poślizgowego używano pentanolu. Tabletki umieszczano w piecu, ogrzewano do zadanej temperatury, w której wytrzymywano je przez 6 h. Następnie szybko wyjmowano je z pieca i szybko ochładzano do temperatury pokojowej. Mierzono zmianę wymiarów tabletek, a uzyskane średnie wartości z trzech tabletek przedstawiono na rys. 53. Dokonano tam porównania spiekania się mieszanek reaktywnych dla YBCO z czystym proszkiem YBCO.


Rys.53. Krzywe pseudodylatometryczne uzyskane przy spiekaniu różnych proszków Fig.53. Shrinkage (semi-dilatometric curves) for a compacted samples as function of sintering temperature

Rysunek 53 przedstawia skurcz liniowy tabletek ogrzewanych do zadanej temperatury z przedziału 400-950°C i ochłodzonych do temperatury pokojowej. Uzyskane krzywe skurczu nieodwracalnego wskazują, że do temperatury ok. 800°C zmiana wymiarów nie przekraczała 1% i dopiero w wyższych temperaturach następowało spiekanie i zagęszczanie proszku YBCO (krzywa 1). Dla tabletek zawierających mieszaninę związków o składzie sumarycznym zbliżonym do YBCO (tzw. mieszanki reaktywne – krzywe 2-4) obserwowano przejściowy znaczny wzrost rozmiarów do temperatury ok. 900°C. Miało miejsce przejściowe rozluźnienie w upakowaniu i wzrost objętości porów oraz rozrost ziaren "fazy zielonej" (Y₂BaCuO₅) [15].

Dopiero po osiągnięciu temperatury 900°C tabletki podlegały skurczowi. Podobnie zachowywała się próbka uzyskana po odlaniu stopionego YBCO (krzywa 5). W mieszankach reaktywnych w temperaturach powyżej 900°C dochodziło do tworzenia się fazy ciekłej, tak że przy dalszym wzroście temperatury miało miejsce w tym przypadku spiekanie z udziałem fazy ciekłej.

W przeciwieństwie do tego dla tabletek YBCO – krzywa 1 i BSCCO – krzywa 6 miało miejsce jedynie spiekanie w fazie stałej. O ile dla sprasowanego proszku YBCO obserwowano dotkliwe wartości skurczu (ok. 12 %; wartość ta jest podobnego rzędu, jaką uzyskano np. w pracy [16]), o tyle dla proszku BSCCO wielkość ta nie przekraczała 2%. Wynikało to z różnej szybkości spiekania się obu materiałów. Spiekanie proszku BSCCO przez 6 h jest niewystarczające dla zagęszczenia materiału. Typowe parametry dla wytwarzania Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} to temperatury 840-850°C i czas 40 h [17] albo korzystniej temperatura 867°C i czas 80 h [18].

Przedstawione krzywe skurczu (rys. 53) ceramiki nadprzewodnikowej są porównywalne do krzywych dylatometrycznych uzyskanych dla mieszanki Y_2O_3 +BaCO₃+CuO [19, 20], a zwłaszcza z wynikami pracy [21]. W pracach tych pokazano, podobnie jak na rys.53, że spiekanie proszków nadprzewodnikowych obejmuje szereg etapów o różnych szybkościach skurczu, przy czym początek procesu obserwowano przy ok. 824°C, a jego największa szybkość miała miejsce w zakresie temperatur 900 i 990°C. Zmiana rozmiarów próbki z temperaturą miała kształt krzywej sigmoidalnej - podobnie jak dla krzywej 1 na rys. 53. Szybkość poszczególnych etapów może być opisywana równaniami półempirycznymi łączącymi zmianę rozmiarów liniowych z trzecim pierwiastkiem z czasu spiekania, które są w ogólności związane z mechanizmem spiekania obejmującym dyfuzję jonów i wakansji tlenowych [22]. W przypadku spiekania we wzrastającej temperaturze można z powodzeniem zastosować równania modełowe typu Coble [23], w których szybkość spiekania jest proporcjonalna do iloczynu aktualnej temperatury i funkcji wykładniczej chwilowego skurczu [24]. Na przebieg krzywych 1-6 (rys. 53) wpływ też mają reakcje związane z odszczepianiem się tlenu – przy ogrzewaniu i przyłączaniem się tlenu (utlenianiem) – przy ochładzaniu próbek. Stopień utlenienia YBCO decyduje o jego modyfikacji, a także o własnościach termicznych. Prężność cząstkowa tlenu wpływa na współczynnik rozszerzalności liniowej YBCO, co pokazano w pracy [25]. Można także domniemywać, że tlen zamknięty w porach uniemożliwia przy spiekaniu dalsze zagęszczenie próbki.

Informacje o przebiegu procesu spiekania można też uzyskać z analizy mikrostruktury rys. 54. Ta technika może być uzupełnieniem analizy termicznej i rentgenowskiej analizy fazowej. Należy przy tym zawsze uwzględniać, jakie ograniczenia każda z tych metod ze sobą niesie. Mikrostruktura i związane z nią prawidłowości odnoszą się do temperatury pokojowej, a więc z przebiegiem procesów występujących przy ochładzaniu i możliwych do stwierdzenia po ochłodzeniu. Analiza termiczna jest obciążona szeregiem efektów kinetycznych - związanych z transportem ciepła i masy. Rentgenowska analiza fazowa, jeżeli nie odbywa się przy użyciu kamery wysokotemperaturowej, wprowadza wpływy obu wymienionych czynników. Na poniższych rysunkach przedstawiono mikroskopowe objawy spiekania w fazie stałej materiałów nadprzewodnikowych.



Rys. 54. Zmiany mikrostruktury przy spiekaniu proszku BSCCO w temperaturach 750, 800 i 850°C (od lewej do prawej)

Fig. 54. Microstructure of BSCCO samples after sintering at 750, 800 and 850°C

Zamieszczone zdjęcia (powiększenie 5000x) pokazują zmianę mikrostruktury próbki proszku BSCCO spiekanego przez 24 h w temperaturze 750, 800 i 850°C. Nieregularne ziarna proszku w wyniku spiekania w fazie stałej przekształcały się w płytkowate krystality częściowo ułożone chaotycznie. Pomiędzy krystalitami występują pory, a także większe wolne przestrzenie. Wskazuje to, że miało miejsce jedynie częściowe zagęszczenie próbek.

Dla porównania, na następnych fotografiach (rys. 55) przedstawiono mikrostruktury (powiększenie 10.000x) uzyskane w przypadku spiekania proszku YBCO sprasowanego uprzednio w formie tabletek.

W przypadku proszku YBCO spiekanie w zakresie temperatur 750-950°C polega na przekształcaniu się nieregularnych aglomeratów ziaren w jednostki o bardziej rozwiniętej powierzchni przedzielonych większymi porami. Przy 950°C miało miejsce łączenie się poszczególnych ziaren w większe skupiska, przy czym rozmyte kontury ziaren świadczą już o obecności fazy ciekłej przy spiekaniu.



Rys. 55. Zmiany mikrostruktury przy spiekaniu proszku YBCO w temperaturach 750, 850 i 950°C (od lewej do prawej)

Fig. 55. Microstructure of YBCO samples after sintering at 750, 850 and 950°C

Spiekanie proszków nadprzewodnikowych z udziałem fazy ciekłej

Spiekanie proszków nadprzewodnikowych w fazie stałej nie pozwala na uzyskiwanie materiałów o zadowalających własnościach. Uzyskiwana "siatka" (network) połączeń ziaren stwarza wprawdzie częściowo warunki do transportu prądu, ale straty na granicach ziaren są bardzo duże (tzw. weak links). W celu lepszego skontaktowania ziaren, ich uporządkowania i maksymalnego zagęszczenia dla proszków nadprzewodnikowych stosuje się liczne wersje spiekania z udziałem fazy ciekłej. Jako materiału wyjściowego używa się różnych mieszanek, a do nich dopasowuje się odpowiedni temperaturowy program spiekania. Mieszanki reak-tywne dla YBCO miały obszar występowania fazy ciekłej powyżej 900°C – rys. 56a.



Rys. 56a. Skład i zakres topnienia mieszanek reaktywnych Rys. 56b.Wyniki analizy fazowej mieszanki ogrzewanej w różnych temperaturachFig. 56b. X-ray analysis of mixture 1:2:3

Fig. 56a. Reactive mixture composition and DTA curves

W ogólności, podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej składniki o wysokiej temperaturze topnienia reagują z niskotopliwą fazą ciekłą tworząc najpierw związki przejściowe, a następnie końcowy produkt stały, przy czym faza ciekła, przez jej rozprzestrzenianie się pomiędzy ziarnami stałymi, stanowi dogodną drogę dla dyfuzji, a także z powodu efektu kapilarnego przyczynia się do lepszego zagęszczenia materiału [26]. W przypadku miedzianów tworzy się faza ciekła typu [BaO-CuOx]c o stosunkowo małej lepkości (szybka penetracja), o dobrej zwilżalności faz stałych (korzystne warunki dyfuzji), ale o bardzo małej rozpuszczalności związków itru (powolny wzrost fazy YBCO).

Spiekanie badanych mieszanek obejmowało tworzenie się niskotopliwych faz i reakcje prowadzące do wytworzenia fazy YBCO. Przebieg takich reakcji można zaobserwować w oparciu o wynik rentgenowskiej analizy fazowej - rys. 56b. Przedstawione wyniki składu fazowego, uzyskane w poszczególnych temperaturach, koresponduja z odpowiednimi punktami na krzywych skurczu - rys. 53.

Typową krzywą dylatometryczną uzyskaną dla sprasowanej masy służącej do wytwarzania ceramiki nadprzewodzącej przedstawiono na rys. 57.







with terpineol

(YBCO reactive mixture with terpineol)

W początkowym etapie procesu spiekania, przy temperaturach 250-300°C miało miejsce wypalanie się substancji organicznej (terpineol) – efekty egzotermiczne na krzwej DTA (rys. 58) i przejściowy wzrost rozmiarów próbki.

Po tym etapie następował początkowy skurcz spiekania aż do temperatury ok. 450°C. Ten krzywoliniowy przebieg krzywej dylatometrycznej może być przybliżony zależnoścja ujmującą skurcz liniowy i pierwiastek z czasu. Powyżej temperatury 450°C aż do ok. 800°C nie następował dalszy skurcz materiału. Należy przypuszczać, że było to wynikiem równolegle biegnących procesów: odszczepiania się tlenu (ubytek masy na krzywej TG, rys. 58), reakcji w fazie stałej (podobnie jak to przedstawiono w oparciu o analizę fazową na rys. 32) i spiekania się w fazie stałej. Spiekanie się w fazie stałej może prowadzić w tym zakresie temperatur do skurczu liniowego z temperatura. Wniosek ten wynika z porównania krzywej TG na rys. 58 - odszczepianie tlenu i przejściowy wzrost porowatości z plateau na krzywej dylatometrycznej - rys. 57.

Po osiągnięciu temperatury 828°C rozpoczynał się szybki skurcz materiału. To przyśpieszanie wynikało z rozprzestrzeniania się fazy ciekłej, która zwilżała ziarna proszku i ułatwiała transport masy. W tym obszarze temperaturowym tworzyły się nowe fazy, ale malał też zapewne udział fazy ciekłej. Za pomocą analizy fazowej wykazano, że w temperaturach 800-950°C tworzy się faza YBCO (rys. 32 i 56).

Dopiero powyżej 820°C ziarna proszku YBCO ulegały spiekaniu, które się intensyfikowało z udziałem fazy ciekłej powyżej 925°C. Po zróżniczkowaniu krzywej DL uzyskano krzywą szybkości skurczu DDL (dL/L_odt). Krzywa DDL ma maksimum przy 940°C,

78

które odpowiada maksimum szybkości ubytku masy DTG oraz endotermicznemu pikowi DTA – rys. 58.

Dla przeanalizowania tych zjawisk należy zestawić główne procesy przebiegające w układzie. Są to: spiekanie się ziaren, tworzenie się fazy ciekłej ze skokowym ubytkiem masy, reakcje rozkładu resztki węglanów i odszczepianie tlenu z fazy YBCO. Wszystkie te procesy i reakcje związane są ze skurczem próbki – zmniejszeniem objętości kosztem rozrostu ziaren, a przede wszystkim z tworzeniem się produktów o mniejszej objętości właściwej. Obserwowany skurcz rzędu 5% wskazuje, że występowały znaczne trudności w zamykaniu się porów, co prowadziło do tworzenia się ceramiki o gęstości rzędu 90% gęstości teoretycznej [4].

Zaobserwowane zmiany rozmiarów próbki miały charakter nieodwracalny. Zamieszczona krzywa chłodzenia (rys. 59) przedstawia skokową zmianę rozmiarów próbki przy 886°C – co odpowiada krzepnięciu przechłodzonej fazy ciekłej. Przy dalszym ochładzaniu uzyskano liniową zmianę rozmiarów próbki – skurcz spowodowany obniżeniem temperatury, co odpowiada wartości współczynnika rozszerzalności liniowej α =16,29*10⁻⁶ 1/K.



Rys. 59. Krzywe dylatometryczne dla chłodzenia spieczonej masy Fig. 59. Dilatometric curves for reactive mixture by cooling

W wyniku spiekania z udziałem fazy ciekłej miało miejsce silniejsze zagęszczenie próbek aniżeli w przypadku spiekania w fazie stałej. Jest to widoczne dość dokładnie na obrazie mikroskopowym próbek (rys.60). Szlif próbki spiekanej w 1000°C wskazuje na zwartą strukturę i obecność różnych faz - ziarna YBCO otoczone przez inne fazy.



Rys. 60. Szlif próbki YBCO spiekanej z udziałem fazy ciekłej Fig. 60. Optical micrograph of melt-sintered YBCO samples

Teksturowanie

Procesy te są znane pod nazwą "melt texturing growth" (MTG [12, 14, 27]) i obejmują: ogrzanie materiału wyjściowego do temperatur wystąpienia fazy ciekłej, powolne ochłodzenie dla wytworzenia krystalitów fazy nadprzewodzącej (często w gradiencie temperaturowym i w obecności zarodka) i dodatkowe wygrzewanie - dla utlenienia i likwidacji naprężeń. Każdy z etapów spiekania typu MTG obejmuje szczególne przemiany fizykochemiczne, takie jak: reakcja rozkładu perytektycznego z wytworzeniem fazy ciekłej, odwrócenie tej reakcji z wymuszeniem uporządkowanego wzrostu krystalitów fazy nadprzewodzącej w polu temperatur (lub innym), zarodkowanie oraz utlenienie materiału ("naładowanie tłenem").

Wszystkie te trzy procesy były przedmiotem szczegółowych badań i poświęcono im w dalszym ciągu pracy oddzielne rozdziały. Potrzebne to było, aby znaleźć właściwe parametry procesu spiekania. Metodami analizy termicznej wyznaczano wartości temperatur potrzebnych do określania tych warunków.

Symulacja procesu teksturowania

Przebieg spiekania ceramiki YBCO w warunkach odpowiadających procesowi teksturowania, tzn. doprowadzenie do wystąpienia fazy ciekłej (ogrzewanie powyżej temperatury reakcji perytektycznej), powolne ochłodzenie dla wzrostu fazy YBCO – w wyniku odwróconego przebiegu reakcji perytektycznej, oraz odpuszczenie naprężeń i dotlenienie materiału, można zasymulować za pomocą analizy termicznej. Badania takie dają wgląd w zachowanie się danej próbki podczas cyklu ogrzewanie-chłodzenie i mogą być przydatne do wyznaczenia optymalnej dla danego materiału krzywej: temperatura-czas.

Stosując program temperaturowy dla atmosfery powietrza w postaci: ogrzewanie z szybkością 10 K/min do 1100°C, ochłodzenie przy 5 K/min do 1090°C, powolne chłodzenie przy założonej szybkości β do 800°C oraz ochłodzenie przy 5 K/min do 500°C uzyskano charakterystyczne przebiegi krzywych TG i DTA – tabl.16.

Poszczególne kolumny tablicy zawierają szybkość ogrzewania ß, termogramy we współrzędnych: TG/DTA - temperatura i termogramy we współrzędnych TG/DTA - czas.

Przy interpretacji zamieszczonych termogramów należy uwzględnić następujące zjawiska. Przy zmianie szybkości ogrzewania i chłodzenia na krzywej DTA pojawiają się określone tendencje - pozorne efekty, wynikające ze zmian różnicy temperatury pomiędzy obydwoma termoelementami. Wraz ze zmniejszeniem się wartości szybkości ogrzewania albo chłodzenia zmniejsza się wielkość pików DTA, a także stają się one mniej wyraźne (Verschmierung). Badany materiał - YBCO ma stosunkowo złą przewodność cieplną i wykazuje zdolność do przechładzania.

Pierwsza "rampa temperaturowa" - ogrzewanie od temperatury pokojowej do temperatury 1100°C (w praktyce ok. 1070°C) obejmuje reakcję perytektyczną przy temperaturze 1010°C, poprzedzoną reakcją spowodowaną obcymi fazami obecnymi w próbce YBCO. Reakcji perytektycznej, a także reakcji ją poprzedzającej towarzyszą skokowe ubytki masy. Na krzywej TG także wcześniej (powyżej 400°C) występuje ciągły ubytek masy - związany z odszczepianiem się tlenu z fazy ortorombowej YBCO.

W następnej "rampie" miało miejsce niewielkie ochłodzenie z szybkością 5 K/min mieszaniny złożonej z fazy stałej i ciekłej aż do ok. 1060°C. Spowodowało to pojawienie się pozornego piku na krzywej DTA.

Trzecia "rampa" obejmowała ochładzanie od ok. 1060°C aż do 800°C przy założonej szybkości chłodzenia β . Dla szybkości ochładzania równej 10 K/min, przy temperaturze 883°C (pik 873°C) wystąpił pik egzotermiczny, poprzedzający drugi mniejszy pik przy 811°C (pik 806°C). Jest charakterystyczne, że efektowi temu odpowiada prawie skokowy przyrost masy.

Czwarta "rampa temperaturowa" - ochładzanie przy 5 K/min do 500°C nie wykazuje efektów.



Termogramy obrazujące symulację teksturowania YBCO. Naważka 250 mg

Można jednakże zauważyć, że krzywa TG nie powróciła w pobliże punktu wyjścia, a różnica wynosi ok. 2%. Wskazuje to, że tlen odpędzony w procesie ogrzewania nie zostaje w całości przyjęty z powrotem - w procesie chłodzenia. Różnice te są spowodowane przez utworzenie się nowego litego materiału, o innych własnościach aniżeli wyjściowy proszek.

Opisane powyżej przebiegi krzywych TG i DTA odnoszą się do konkretnych reakcji w układzie Y-Ba-Cu-O. Przy zidentyfikowaniu tychże reakcji może być także pomocna analiza termograwimetryczna, którą prowadzono w ten sposób, ażeby określić zarówno wpływ składu chemicznego, jak i warunków badań na położenie wyznaczanych temperatur - charakterystycznych dla określonej reakcji (tabl.6). O ile identyfikacja reakcji przebiegających w układzie Y-Ba-Cu-O na podstawie pików DTA uzyskanych przy ogrzewaniu jest dobrze ugruntowana, o tyle w przypadku ochładzania brak jest danych.

Badania nad procesem krystalizacji wskazują, że na wielkość przechłodzenia wpływ mają trzy rodzaje czynników [28, 29]: różnica temperatur pomiędzy krzywą likwidus i solidus (czynnik fazowy), szybkość chłodzenia (czynnik kinetyczny) i przewodność cieplna

Tablica 16

substancji (czynnik termiczny). W przypadku YBCO uzyskuje się efekty przechłodzenia nawet do kilkuset K [30, 31, 32].

Zjawisko przechładzania zawiesiny złożonej z cieczy typu $[BaO-CuO_x]$ i fazy Y₂BaCuO₅ można prześledzić w oparciu o przebiegi krzywych DTA uzyskanych dla różnych warunków pomiarów. Na rys. 61 i 62 przedstawiono wyniki serii z różną szybkością chłodzenia i serii przy różnych naważkach.



Rys. 61. Krzywe DTA uzyskane przy chłodzeniu próbek YBCO od 1100 do 800°C przy różnych szybkościach

Fig. 61. DTA curves for cooling of YBCO sample from 1100°C at various cooling rates



Rys. 62. Krzywe DTA uzyskane przy chłodzeniu próbek YBCO od 1100 do 800°C przy 1 K/min dla różnych naważek



Jeżeli szybkość ochładzania wynosiła 1 K/min, to na krzywej DTA wystąpiły trzy efekty egzotermiczne: przy 956°C (pik 941°C), przy 933°C (pik 928°C) i przy 882°C (pik 878°C) - wszystkie trzy związane ze skokowym przyrostem masy. Przy obniżeniu szybkości ochładzania do 0,1 K/min efekty egzotermiczne zidentyfikowano przy temperaturach: 970°C (pik 954°C), 937°C (pik 932°C) i 890°C (pik 883°C). Także w tym przypadku na krzywej TG występują odpowiadające pikom DTA skokowe przyrosty masy. Należy zauważyć, że temperatury początku pików (onset) zmieniają się ze zmianą szybkości ochładzania. Dla szybkości chłodzenia mniejszej i równej 1 K/min położenie pików DTA praktycznie nie ulegało zmianie.

Seria naważkowa przynosi informacje o obniżeniu mierzonych temperatur krystalizacji przy zmniejszaniu się wielkości naważek. Przy wzroście masy badanej próbki zwiększała się wyraźnie wielkość pików, ale równocześnie powstawała możliwość nakładania się i rozmywania się blisko siebie leżących efektów.

W celu określenia temperatur charakterystycznych dla reakcji przebiegających w układzie Y-Ba-Cu-O, ale uzyskanych w warunkach chłodzenia wykonano następną serię badań dla różnych preparatów i przy zmianie szeregu parametrów. W oparciu o wyniki przedstawione na rys. 61 przyjęto szybkość chłodzenia $\beta = 1$ K/min jako wystarczająco niską (zminimalizowany parametr kinetyczny). Położenie punktów charakterystycznych dla różnych preparatów YBCO (czystość typowa dla preparatów kupnych) można prześledzić na rys. 63.

Te cztery przebadane preparaty YBCO, po stopieniu, oddają typowe zachowanie się mieszaniny złożonej ze stałej fazy 211 i ciekłej fazy L podczas jej ochładzania. Można wyróżnić pięć reakcji, którym przy chłodzeniu towarzyszy efekt egzotermiczny. Są to reakcje przy temperaturach: 986, 966, 933, 889 i 799°C, przy czym możliwe są kilkustopniowe odchyłki.





Fig. 63. DTA curves for cooling of various YBCO samples

Ciekła faza L była utworzona głównie przez dwa składniki BaO i CuO_x , które występowały w różnej proporcji: Dla czystego YBCO stosunek obu składników w fazie ciekłej wynosił 3:5. W zależności od rodzaju (czystości) próbki wyjściowej – zawierającej jako fazy poboczne zwykle CuO, BaCuO₂ albo Y₂BaCuO₅ stosunek ten ulegał zmianie, a przez to także rodzaj faz krystalizujących przy chłodzeniu.

W celu zdobycia informacji o rodzaju krystalizujących faz wykonano badania przy użyciu odpowiednio dobranych mieszanek i przy założonym stosunku CuO do BaO. Wyniki przedstawiono na rys. 64.



Rys. 64. Przebiegi krzywej DTA dla mieszanek YBCO z dodatkami innych faz ochładzanych (1 K/min) od 1100 do 800°C

Fig. 64. DTA curves for cooling of YBCO samples with different additives

Można stwierdzić, że krystalizacja fazy YBCO z mieszaniny 211+L odbywała się przy różnych temperaturach i im więcej BaO zawierała mieszanina ciekła, tym ta temperatura była wyższa. Temperatura ta wynosiła ok. 982°C dla fazy ciekłej bogatej w BaO i 942°C dla fazy ciekłej bogatej w CuO. Odpowiada to obszarowi pierwotnej krystalizacji YBCO na diagramie fazowym Y₂O₃-BaO-CuO – rys. 65.



Rys. 65. Obszary pierwotnej krystalizacji w układzie Y₂O₃-BaO-CuO wg [33] Fig. 65. Primary crystallisation field in Y₂O₃-BaO-CuO system

Kolejne piki na krzywych odnoszą się do krystalizacji innych faz, przy czym – podobnie jak dla YBCO – najczęściej z mieszaniny wykrystalizowały dwie fazy, tzn. mamy do czynienia z odwróconą reakcją perytektyczną. W tablicy 17 zestawiono reakcje odnoszące się do przebiegów przedstawionych graficznie na rys. 64.

Tablica 17

Skład wyjściowy	Reakcje przy ochładzaniu mieszaniny			
and a stand	942°C	885°C	_	817°C
123+001	$211+011+L \rightarrow 123+001+L \rightarrow 123+001+011+L2 i L2 \rightarrow 001+011$			
krzywa rys. 65:	p1-e1		e1-e2	
	974°C	935°C	885°C	
123+011+001	$211+L \rightarrow 123+211+L \rightarrow 123+001+L \rightarrow 123+001+011$			001+011
krzywa rys. 65:	m1-p1	p1-p2	pl-el	and the second second
	994°C	899°C		800°C
123+011	211+L→123+0	11+L→123+01	1+001+L i	L→001+011
krzywa rys. 65:	p3-e1	pl-el		e1-e2
	969°C	933°C	887°C	er anne and had
123	$211+L \rightarrow 123+211+L \rightarrow 123+001+L \rightarrow 123+001+011$			
krzywa rys. 65:	ml-pl	p1-p2	pl-el	

Interpretacja krzywych DTA zamieszczonych na rys. 64

Reakcje zapisane w tabl.17 wymagają jeszcze dodatkowych wyjaśnień. Po stopieniu mieszaniny dwuskładnikowej 123+001 wykrystalizowały najpierw przy 942°C zarówno faza 123, jak i faza 001 (p1). W następnym kroku przy 894°C pojawiała się jeszcze faza 011 (e1). W końcu z pozostałej fazy ciekłej przy 817°C krystalizowała eutektyka 011+001 (e2). Takie zachowanie się może być spowodowane występowaniem dwóch cieczy w układzie.

Można jeszcze dodać, że reakcje pl i el przebiegały ze wzrostem masy, a reakcja e2 zachodziła bez zmian masy.

Po ogrzaniu mieszaniny 123+011+001 i wytworzeniu z niej mieszaniny dwufazowej 211+L, a następnie przy powolnym ochładzaniu przy 974°C wykrystalizowała faza 123 (m1), przy 935°C faza 001 (p1), a następnie przy 885°C faza 011 (e1).

Chłodząc mieszaninę dwufazową 211+L otrzymaną przez ogrzanie mieszaniny dwuskładnikowej 123+011, uzyskuje się najpierw przy 982°C fazę 123 i 011 (p3), a następnie przy 889°C fazę 011 (e1), przy czym pozostała ciecz ma skład eutektyki 011+001 (e2). Choć uzyskane wyniki odpowiadają warunkom nierównowagowym, to można przypuszczać, że w różny sposób przybliżają ten stan. W temperaturze 1000°C skład fazy ciekłej znajduje się w zaznaczonym polu – rys.66, a przebieg procesu krystalizacji można zilustrować na odpowiednio wybranych przekrojach pseudobinarnych.



Rys. 66. Obszary występowania fazy ciekłej i mieszanin przy 1000°C [33] Fig. 66. Liquid phase field of Y_2O_3 -BaO-CuO system at 1000°C

Położenie eksperymentalnych krzywych DTA na diagramach fazowych przedstawiono na rys. 67. Z porównania temperatur początków pików (onset) z temperaturami przemian na diagramach fazowych wynika, że dla szybkości chłodzenia 1 K/min i przy naważce 400 mg występowały jeszcze efekty przechłodzenia.

Jest także nie całkiem pewne, czy wybrane przekroje dokładnie odnoszą się do krzywych DTA w warunkach chłodzenia. W przypadku mieszanek 123+001 i 123+011 na diagramach "nie zmieściły się" efekty związane z krystalizacją eutektyki 011-001 (ok. 800°C). Dokładniej mówiąc, nie ma tychże reakcji na wybranych przekrojach. Z tego też powodu można się przychylić do niektórych opinii przedstawionych w literaturze, że pseudobinarne diagramy nie nadają się do analizy procesu krystalizacji z mieszaniny 211 z cieczą L [35]. W bogatej literaturze można też znaleźć prace podważające diagramy przedstawione w kompilacji [34]. Główny zarzut polega na tym, że diagramy te nie uwzględniają "rzekomo" faktu, że z mieszaniny 211 z cieczą L jako pierwsza krystalizuje faza 011 [36].





Fig. 67. Pseudobinary phase diagrams with DTA curves for mixtures

Wykonana symulacja procesu teksturowania oparta na wynikach badań DTA/TG pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

1) Chłodząc mieszaninę dwufazową 211+L, można uzyskać fazę 123, ale zawsze krystalizują jeszcze inne fazy - co jest niekorzystne dla ceramiki nadprzewodnikowej.

2) Krystalizacja fazy 123 rozpoczyna się przy temperaturze pomiędzy 940 i 1000°C - w zależności od składu i od tej temperatury (lub przy tej temperaturze - wyznaczonej za pomocą DTA), należy prowadzić proces bardzo powolnego ochładzania dla uzyskania możliwie dużej ilości tej fazy.

3) Z literatury wiadomo, że krystalizacja fazy 123 jest determinowana kinetycznie przez (bardzo powolne) rozpuszczanie się fazy stałej 211 w fazie ciekłej [BaO-CuO_x], przez transport itru do miejsc zarodkowania fazy 123 i dla jej wzrostu [37, 38]. Stosując bardzo małe szybkości chłodzenia (0,1 K/h = 0,017 K/min) i nadmiar "źródła itru" (fazę 211 lub 200),

można spowodować, że ceramika zawiera głównie fazę 123 z rozproszoną fazą 211, ale prawie wolną od innych faz.

4) W oparciu o wyniki DTA i analizy rentgenowskiej, a także biorąc pod uwagę znane diagramy fazowe, należy stwierdzić, że krystalizacja z mieszaniny fazy 211 z fazą ciekłą prowadzi w każdym przypadku do produktu wielofazowego, zawierającego oprócz fazy głównej 123 także fazę 211. Dla składów wyjściowych bardziej bogatych w itr (nadmiar 211 lub 200) jako pierwsza krystalizuje faza 001 (CuO), a dla składów wyjściowych bardziej ubogich w itr jako pierwsza krystalizuje prawdopodobnie faza 011 (BaCuO₂) - zgodnie z zależnościami na prostej Y₂BaCuO₅-YBa₂Cu₃O₇-m1-"3:5" na rys. 65. W technologii teksturowania udaje się wydzielić i usunąć te składniki - dzięki niskotopliwej eutektyce BaCuO₂-CuO (e2).

Jeszcze bardziej skomplikowane jest krzepnięcie materiałów BSCCO. Badania wykazały, że ilości wytworzonej fazy 2201 wzrastają, a ilości fazy 2212 maleją - przy wzrastającej szybkości chłodzenia [39].

Technologia teksturowania

Różne warianty specjalnego procesu spiekania proszków nadprzewodnikowych z udziałem fazy ciekłej znane jako proces teksturowania, tzn. melt texturing growth (MTG), obejmują, jak już wspomniano, etap ogrzewania i wytrzymywania w maksymalnej temperaturze powyżej 1000°C, etap bardzo powolnego chłodzenia pomiędzy 1000 i 930°C i przy liniowym gradiencie temperatury - rys. 68.



Rys. 68. Klasyczne programy temperaturowe teksturowania wg Jina, Murakami i Salamy [14] Fig. 68. Heat-treatment courses for melt-texturing processes

Pozwala to na uzyskiwanie steksturowanego, zawierającego quasi-monokrystaliczne domeny materiału, charakteryzującego się dużymi wartościami prądów krytycznych (> 10^4 A/cm²) i wysoką remanencją [40].

Na zdjęciu przełomu steksturowanej próbki YBCO można dokładnie zaobserwować równolegle ułożone i dobrze do siebie przylegające krystality - rys. 69. Dopiero tego typu materiał - korzystniej o większych krystalitach (domenach), spełnia oczekiwania w zakresie wymaganych własności nadprzewodzących.



Rys. 69. Przełom steksturowanej próbki YBCO Fig. 69. SEM image of a textured YBCO sample

Badania nad teksturowaniem nadprzewodników obejmowały stapianie mieszanek proszków, ich odlewanie z następną specjalną obróbką cieplną [41]. Odlane i szybko ochłodzone próbki (stopienie przy 1450°C i gwałtowne ochłodzenie - podobnie jak Murakami [42]) poddawano ogrzewaniu do ok. 1050°C i powoli schładzano z szybkością ok. 1 K/h do 900°C, przy czym linowy gradient temperaturowy wynosił ok. 30 K/6 cm. Faza nadprzewodząca tworzyła się w tym etapie w oparciu o reakcję:

$$1/2Y_2BaCuO_5 + L + O_2 \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7\delta}$$
 (XXI)

Powstająca faza 123 (YBa₂Cu₃O_{7- δ}) była uboga w tlen ($\delta \approx 1$) i próbki musiały zostać utleniane ("naładowane tlenem"). Po wygrzewaniu przez dwa dni w temperaturze 400-500°C uzyskiwano indeks tlenowy rzędu 6,8, przy czym powierzchnia masywnych próbek była bogatsza w tlen aniżeli ich wnętrze.



Stopień steksturowania próbek określano w oparciu o wyniki analizy rentgenowskiej na podstawie porównania intensywności wybranych pików i przy użyciu figur biegunowych (rys.70a, b, c). Także obraz mikrostruktury z równolegle ułożonymi kryształami wzięto pod uwagę przy analizie. Obraz figury biegunowej też wskazuje na szczególne zorientowanie krystalitów. O jakości steksturowanych próbek świadczą przede wszystkim wartości mierzonych prądów krytycznych j_c. Jeżeli wartości j_c są wyższe niż 1 kA/cm², to proces teksturowania można było uważać za udany.

Badania nad wytwarzaniem z proszku YBCO i z mieszanek reaktywnych dużych masywnych elementów nadprzewodzących prowadzono przez wiele lat. W pracach eksperymentalnych wykorzystywano wyniki badań z analizy termicznej. Szczególnie spiekanie z udziałem fazy ciekłej było badane w różnych wariantach [44]. Przy spiekaniu wyprasek z mieszanek reaktywnych stwierdzono wyraźny wpływ następujących parametrów na jakość uzyskiwanych produktów: gęstość wyprasek, skład fazowy, czystość, wielkość ziarna i reżim temperaturowy. Gęstość materiałów spiekanych rosła wraz ze wzrostem gęstości wyprasek (rys.71).

Nadmiar Y₂O₃ w mieszance w stosunku do składu stechiometrycznego YBCO przyśpieszał spiekanie i powodował występowanie większych obszarów "fazy zielonej" [43].



Rys. 71. Zależność pomiędzy gęstością wypraski z proszku YBCO i gęstością ceramiki uzyskanej przez spiekanie z udziałem fazy ciekłej

Fig. 71. Dependence between density of pressed and sintered YBCO samples

Okazało się także, że podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej pewna ilość tlenku itru nie przereagowała do "fazy zielonej" i została zamknięta w jej ziarnach.



Rys. 72a. Pozostałość Y₂O₃ zamknięta w ziarnach Y₂BaCuO₅ [43] Fig. 72a.Y₂O₃ residue in 211 grain



Przedstawiona mikrosktruktura ceramiki YBCO (rys. 72b) uzyskanej przez spiekanie z udziałem fazy ciekłej mieszanki reaktywnej (200+011+001) wskazuje na jednorodność tego materiału i przedstawia rozproszone ziarna "zielonej fazy" Y₂BaCuO₅ - ciemne pola pomiędzy ziarnami YBCO.

Podczas spiekania mieszanek reaktywnych przy udziale fazy ciekłej okazało się, że nie tylko nominalny skład mieszanek, ale również zanieczyszczenie węglem i wielkość cząstek proszku wpływają na zakresy temperatur topnienia (rys. 73). Ta grupa rysunków przedstawia porównanie materiałów o niskiej zawartości węgla i materiału o podwyższonej jego koncentracji, jak również materiałów o różnym uziarnieniu.

Obecność BaCO₃ w mieszankach reaktywnych obniża temperaturę topnienia mieszanek. Z kolei różnice w wielkościach ziaren uwidaczniają się w zmianie kształtu pików DTA, zwłaszcza że miały miejsce reakcje następcze i nakładanie się pików.

Przetestowanie wpływu różnych parametrów (wielkość ziaren, zawartość węgla oraz szybkości ogrzewania i rodzaju wstępnej obróbki cieplnej) na spiekanie się mieszanek reaktywnych pozwoliło na optymalizację procesu wytwarzania masywnych elementów nadprzewodzących [43].



- Rys. 73a. Wpływ zanieczyszczenia przez BaCO₃ na krzywe DTA
- Rys. 73b. Wpływ uziarnienia proszków na położenie pików DTA
- Fig. 73a. DTA curves for various reactive mixtures with carbonate pollution
- Fig. 73b. DTA curves for reactive mixture with various grain size

Możliwości wytwarzania z proszku YBCO i z mieszanek reaktywnych dużych elementów nadprzewodzących przetestowano z użyciem różnych materiałów wyjściowych (tabl.18 [15]).

Tablica 18

Parametry i jakość wyrobów nadprzewodnikowych

Proszek wyjściowy	Zakres występo- wania	Własności masywnych próbek		
	fazy ciekłej	gęstość, g/cm ³ po spiekaniu w 930°C, 3 h	prąd krytyczny kA/cm ² , po teksturow.	obserwacje
123	>1015 °C	5,1		małe pory
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}		and the second second		CALCULATION OF THE OWNER.
200+011+001 Y ₂ O ₃ +BaCuO ₂ +CuO	>925 °C	3,5-4,5	2,6	optycznie jednorodna
211+011+001 Y ₂ BaCuO ₅ + BaCuO ₂ +CuO	>920 °C	3,0-3,8	1,2	otwarte pory
202+011 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + BaCuO ₂	>918 °C	3,5-4,0	0,8	niejednorodność
$\frac{123+200}{YBa_2Cu_3O_{7-\delta}+Y_2O_3}$	>931 °C	3,8-5,1		niejednorodność

W badaniach używano mieszanek reaktywnych nawilżonych terpinolem, które po homogenizacji na sitach (w zastępstwie granulacji) prasowano izostatycznie. Wypraski suszono bardzo powoli, a następnie spiekano zgodnie z wielostopniowym programem temperaturowym. Proces spiekania przebiegał w temperaturach, przy których nie występowało jeszcze uszkadzanie kształtu wydrążonych cienkościennych cylindrów (maksymalna temperatura 930°C).

Proces teksturowania prowadzono dla wycinków tych cylindrów, ponieważ całe elementy podczas teksturowania traciły swoją stabilność mechaniczną. Dalsze badania nad teksturowaniem dużych wydrążonych cylindrów będą kontynuowane w przypadku wystąpienia zapotrzebowania na takie elementy, np.: dla ekranowania pola magnetycznego lub dla kriogenicznych manipulatorów (cryogenic magnetostrictive actuator [NASA]). Najlepsze wyniki użytkowe (gęstość prądową) uzyskiwano dla mieszanek reaktywnych Y₂O₃+BaCuO₂+CuO przy stosunku pierwiastków Y:Ba:Cu=8:13:19.

Literatura do rozdz. 5

- 1. S. Serkowski, "Production of microporous and dense refractory", 4. Steinfurter Keramik Seminar, 6.-9. Dez. 2000, Steinfurt, Proc.
- 2. A. Tampieri, G. Celoti, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 1113-1119.
- D. Bortzmeyer, Die pressing and isostatic pressing, in Materials Science and Technology, Vol. 17 A, R.J. Brook (Ed.), VCH Winheim, 1996, 127-152.
- J. Plewa, C. Renzing, M. Freriks, M. Esselborn, W. Jaszczuk, H. Altenburg, "Gesinterte YBCO-Massivmaterialien", Verbundtreffen: Texturierte HTSL-Massivmaterialien, Mai 1995, Schmidt/Eifel, Proc.
- J. Plewa, U. Boshe-Plois, T. Deckwitz, H. Koch, D. Musholt, C. Renzing, J. Löns, H. Altenburg, "Feste Körper aus YBCO", Verbundtreffen: Texturierte HTSL-Massivmaterialien, Sept. 1994, Mespelbrunn, Proc.
- 6. P.J. van der Put, The Inorganic Chemistry of Materials, Plenum Press, 2000, s. 177.
- 7. G.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, 1990, s. 720.
- 8. J.R. Reed, Principles of ceramics Processing, John Wiley, 1998, s.583.
- 9. J. Lis, R. Pampuch, Spiekanie, Wyd. AGH, Kraków 2000.
- 10. J.E. Evetts, Transport properties of low-Angle grain Boundaries and Granular Coated Conductors, 6th EUCAS, 14-18 Sept. 2003, Sorrento. Proc.
- 11. P.J. McGinn, W. Chen, N. Zhu, JOM, March (1991) 26-28.
- 12. M. Murakami, Supercond. Sci. Technol. 5 (1995) 185-203.
- 13. K. Salama, S. Sathyamurthy, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 954-958.
- 14. G. Desgardin, I. Manot, B. Raveau, Supercond. Sci. Technol. 12 (1999) R115-R133.
- H. Altenburg, J. Plewa, C. Renzing, C. Magerkurth, W. Jaszczuk, E. Kiefer, J. Hauck, Massive supraleitende Keramik f
 ür magnetische Abschirmung
 ", Statusseminar: Supraleitung und Tieftemperaturtechnik, 10.-11. Juni 1996, Baden/Baden, Proc. 379-383.
- C.J.R. Gonzalez-Oliver, J.E. Fiscina, E.A. Oliber, D. Russo, D.A. Esparza, Thermochim. Acta 203 (1992) 353-360.
- 17. B. Soylu, N. Adamopoulos, D.M. Glowacka, J.E. Evetts, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3183-3188.
- I. Matsubara, R. Funahashi, K. Ueno, H. Ishikawa, J. Crystal Growth 167 (1996) 570-573.
- 19. E. Keiserberger, W.-D. Emmerich, C. Politis, W. Krauss, Characterisation of high temperature superconductors by thermal analysis, NETZSCH (niepublikowane).
- 20. E. Keiserberger, J. Janoschek, W. Hädrich, Thermochim. Acta 133 (1988) 43-46.
- 21. E. Benavidez, N. Quaranta, C.J.R. Gonzales Oliver, R. Caruso, O. De Sanetis, A. Frattini, Surf. Coating Technol. 122 (1999) 24-27.

- 22. A. Petzold, J. Ulbricht, Aluminiumoxid, Rohstoff-Werkstoff-Werkstoffkomponente, DVG, Leipzig, 1988, s.101.
- 23. R.J. Coble, J. Appl. Phys. 32 (1961) 787-792.
- 24. C.J.R. Gonzalez-Oliver, J.E. Fiscina, E.A. Oliber, D. Russo, D.A. Esparza, Thermochim. Acta 203 (1992) 353-360.
- S. Julsrud, T. Helgesen, G. Rian, K. Fossheim, T. Lagreid, E. Sandvold, The effect of the atmosphere on the thermal expansion of YBa₂Cu₃O_{7-x}, Norwegian Institute of Technology, 1986 (praca niepublikowana).
- 26. R.M. German, Liquis phase sintering, Plenum Press, New York 1985.
- P. McGinn, "Bulk processing and characterisation of YBa₂Cu₃O_{7-x}", in High-Temperature superconducting Materials Science and Engineering, D. Shi, Ed., Pergamon 1995, 345-381.
- 28. K. Nagashino, K. Kuribayashi, Y. Takamura, Acta Mater. 48 (2000) 3049-3057
- 29. J.S. Langer, Acta Metall. 26 (1978) 1681-1684.
- D.E. Gustafson, W.H. Hofmeiseter, R.J. Bayuzick, K. Nagashio, K. Kuribayashi, Mater. Sci. Eng. A341 (2003) 1-8.
- 31. B.-J. Chen, M.A. Rodriguez, S.T. Misture, R. Snyder, Physica C 198 (1992) 118-124.
- 32. J.R. Olive, W.H. Hofmeister, R.J. Bauzick, G. Carro, J.P. McHugh, R.H. Hopkins, M. Vlasse, J.K.R. Weber, P.C. Nordine, M. McElfresh, J. Mater. Res. 9 (1994) 118-124.
- 33. R. Beyers, B.T. Ahn, Annu. Rev. Mater. Sci. 21 (1991) 335-372.
- Phase Diagrams for High Tc Superconductors, J.D. Whitler, R. Roth, Eds. American Ceramic Soc. Westerville, Fig. S-096.
- P. Fox, E.J. Hardman, G.J. Tatlock, D.G. McCartney, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 541-549.
- 36. J.A. Alarco, J.D. Riches, J.C. Barry, Physica C 325 (1999) 181-200.
- 37. T. Izumi, Y. Nakamura, Y. Shiohara, J. Crystal Growth 128 (1993) 757-761.
- M. Cima, N.C. Flemings, A.M. Figueredo, M. Nakade, H. Ishi, H.D. Brody, J.S. Haggerty, J. Appl. Phys. 72 (1992) 179-190.
- 39. M.A. Neves, M.F. da Silveira, V. Soares, Physica C 354 (2001) 391-395.
- 40. G. Krabbes, G. Fuchs, GIT-Labor Fachzeitschrift 5 (2000) 640-644.
- 41. J. Plewa, H. Altenburg, B. Mikulowski, M. Richert, Metallurgy Foundry Eng. 19 (1993) 303-321.
- 42. M. Morita, K. Miyamoto, K. Doi, M. Murakami, K. Sawano, S. Matsuda, Physica C 172 (1990) 383-387.
- 43. J. Plewa, A. DiBenedetto, H. Altenburg, H. Esser, O. Kugeler, G.J. Schmitz, J. Therm. Analysis 48 (1997) 1011-1026.
- 44. H. Altenburg, J. Plewa, C. Renzing, W. Jaszczuk, "Hochtemperatursupraleitende Hohlzylinder und Verfahren zu ihrer Herstellung", Deutsches Patent DE 197 58 295.8.

6. BADANIA WŁASNOŚCI CERAMIKI NADPRZEWODNIKOWEJ METODAMI TERMICZNYMI

Ceramika nadprzewodnikowa, tzn. lite masywne elementy (bulk materials) albo też jednorodne warstwy (thin and thick films), jest testowana z punktu widzenia swych własności funkcjonalnych, zwykle na transport prądu nadprzewodzącego, podatność magnetyczną i wartości ekranowanego pola lub wartość zamrażanego pola magnetycznego. Wymienione własności funkcjonalne dotyczące zakresu niskich temperatur, co najmniej temperatury ciekłego azotu (77 K), są związane z szeregiem właściwości tego materiału, takich jak wytrzymałość mechaniczna, jednorodność, stabilność i odporność na starzenie się. Pomiary oporności elektrycznej, modułu sprężystości, współczynnika rozszerzalności czy też oznaczanie zawartości tlenu, albo węgla są do tego niezbędne. Wśród metod służących do badania wymienionych własności znajdują się też metody termiczne: analiza termomechaniczna TMA, analiza termoelektryczna DEA czy też specjalna forma analizy termograwimetrycznej - programowalna redukcja TPR.

6.1. Analiza własności elektrycznych nadprzewodników

Jedną z ważniejszych własności materiałów elektroceramicznych, w tym nadprzewodników, jest zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. Ta odpowiedź materiału na przyłożone pole elektryczne jest ujmowana matematycznie przez prawo Ohma. Dla materiałów nadprzewodzących, poniżej temperatury krytycznej T_c, prawo to jednak nie obowiązuje, bo materiały przewodzą prąd bez strat.

Materiały nadprzewodzące, takie jak YBCO czy BSCCO są dobrymi przewodnikami prądu elektrycznego. Dla nadprzewodników oporność właściwa w temperaturze pokojowej jest ok. 3 rzędy wyższa aniżeli np. miedzi (odpowiednio 600-900 $\mu\Omega$ cm i 1,6 $\mu\Omega$ cm). Wraz ze wzrostem temperatury rośnie ich opór elektryczny – podobnie jak to ma miejsce dla przewodników metalicznych. Materiały nadprzewodzące, a dokładniej ceramika nadprzewodząca ma budowę ziarnistą, przy czym granice ziaren i kontakty między ziarnami stanowią poważne utrudnienia dla przepływu prądu.

Na granicy ziaren obecne są obce fazy o własnościach niemetalicznych, a skontaktowanie ziaren jest często niedobre (efekt weak-links i ostrokątowe granice ziaren [1]). Poszczególne ziarna (intra current) nadprzewodnika mogą przewodzić bardzo duże prądy, a granice ziaren (inter current) przepuszczają znacznie mniejsze prądy. W przypadku przykładania bardzo dużych prądów występuje poważny problem strat na kontaktach elektrycznych (ciepło Joule'a) [2]. Innym znanym zjawiskiem występującym w nadprzewodnikach są straty energetyczne przy przepływie prądu zmiennego (ac), tzw. energy disipation [3].

Ziarna nadprzewodnika są zbudowane z pojedynczych krystalitów, które mają silne własności anizotropowe. Przewodność elektryczna YBCO wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej ab jest ponad sto razy większa aniżeli prostopadłe do tego kierunku [4]. Anizotropia własności elektrycznych jest szczególnie widoczna w przypadku monokryształów i dla wysoko steksturowanych próbek.

Przewodność elektryczna ceramiki nadprzewodzącej zależy też od innych parametrów, takich jak porowatość – ze wzrostem porowatości przewodność maleje [5], skład atmosfery gazowej [6] i od dodatków, np. Ag [7]. Przewodność YBCO silnie maleje, gdy ze wzrostem temperatury lub przez obniżenie prężności cząstkowej tlenu w układzie ma miejsce utrata tlenu z próbki [8].

Stwierdzono, że przewodność elektryczna nadprzewodników ceramicznych wzrasta poprzez napromieniowanie światłem widzialnym lub podczerwonym, bo materiały te wykazują efekt fotoprzewodności (Persistant Photoconductivity PPC [9, 10]). Jeden z modeli tłumaczących to zjawisko opiera się na mechanizmie defektowym (Kroger-Vink) i zakłada, że foton generuje parę elektron-dziura. Wytworzony elektron jest następnie wyłapywany przez lukę tlenową, a dziura (h^*) bierze udział w transporcie prądu.

Generalnie, dodatek srebra do ceramiki nadprzewodzącej zmniejsza jej oporność, a domieszki innych metali (dotowanie i interkalacja) prowadzą zwykle do jej wzrostu [np. 11, 12]. Szczegółowo to wpływ srebra na przewodność ceramiki YBCO i BSCCO objawia się poprzez zmianę orientacji i wielkości ziaren oraz polepszenie ich skontaktowania (obniżenie oporności), jak również przez zastępowanie atomów miedzi przez srebro (podwyższenie oporności).

Badania oporności w niskich temperaturach

Dla stwierdzenia własności nadprzewodzących dokonuje się pomiaru oporu elektrycznego ceramiki przy malejącej temperaturze aż do momentu, gdy opór elektryczny staje się niemierzalnie mały (praktycznie równy zero). Odpowiada to tzw. temperaturze krytycznej (critical temperature), która jest traktowana jako najważniejsza własność nadprzewodząca.

Pomiaru temperatury krytycznej, a szczególnie zmiany oporności materiałów w zależności od temperatury, dokonuje się bezpośrednio tzw. metodą czteropunktową, przykładając stały prąd do kontaktów prądowych i zbierając spadek napięcia na kontaktach napięciowych. Metoda czteropunktowa jest znaną i rozpowszechnioną metodą pomiarową [13, 14, 15].

Czteropunktowa metoda pomiaru oporu elektrycznego przy zmianie temperatury może być zaliczona do metod analizy termicznej, a dokładniej potraktowana jako metoda analizy termoelektrycznej (DEA). W metodzie tej najpierw na próbkę należy nanieść kontakty elektryczne, a następnie dokonać pomiaru oporu przy ochładzaniu próbki. Kontakty elektryczne (rys.74) wykonuje się najczęściej z niskotopliwych metali, takich jak lut Pb-Sn, In albo używa się past metalicznych (srebrnej).



Rys. 74. Próbka nadprzewodnika YBCO z kontaktami z pasty srebrnej dla pomiarów własności elektrycznych Fig. 74. YBCO sample with contact wires for electrical measurements

Oporność nadprzewodnika spada do zera, gdy temperatura zostanie obniżona poniżej temperatury krytycznej (rys. 75).

Wyniki pomiarów próbek nadprzewodzących przedstawia się korzystnie jako tzw. krzywe T_c ; w układzie współrzędnych: względna oporność odniesiona do wartości w temperaturze pokojowej R(T)/R(298) - temperatura T – rys. 75.

Krzywe T_c dla próbek Y-124 (YBa₂Cu₄O₈) – rys.75a wytwarzanych w odmiennych warunkach wskazują na różne udziały fazy nadprzewodzącej. Krzywa 1 odpowiada czystej fazie Y-124 z temperaturą krytyczną ok. 80 K. Na krzywej występuje charakterystyczna zależność liniowa w temperaturach poniżej temperatury pokojowej aż do temperatury bliskiej wartości krytycznej, gdzie ma miejsce nagły spadek oporu elektrycznego. Krzywa 1 osiąga wartość zero. Krzywa 2 ma też przebieg charakterystyczny dla przewodnika metalicznego, ale nie osiąga wartości zerowej powyżej temperatury 77 K. Krzywa 3 ma przebieg charakterystyczny dla półprzewodnika – wraz z obniżaniem temperatury opór elektryczny wzrasta.

Na rys. 75b zestawiono krzywe T_c uzyskane dla próbek YBCO domieszkowanych przez tlenek glinu (YBa₂Cu_{3-y}Al_yO_{7-x}). Dla dodatków Al₂O₃ do 5% masowych próbki uzyskują zerową wartość oporu elektrycznego pomiędzy 90 i 84 K (odpowiednio dla czystego YBCO i dla dodatku 5% Al₂O₃).

W podobnych przypadkach, dla porównania zachowania się próbek w niskich temperaturach, używa się jeszcze wartości ΔT_c , czyli różnicę temperatur od nagłej zmiany przebiegu krzywej T_c do momentu przecięcia osi odciętych. O ile wartości ΔT_c dla czystych (niedomieszkowanych) próbek YBCO wynoszą ok. 1K, o tyle dla próbek domieszkowanych przez Al wzrastają aż do ok. 20 K.



Rys. 75. Krzywe T_c dla ceramik nadprzewodzącej: a - masywne próbki fazy 124, b - masywne próbki YBCO oraz domieszkowane przez Al₂O₃, c - masywne próbki faz BSCCO, d - grube warstwy YBCO nałożone na różnych substratach

Fig. 75. T_c curves for superconducting ceramic samples: a - 123 phase, b - 123 phase with Al₂O₃, c - 2212 phase,

d - 123 phase at varions substrates

Niezamierzone domieszkowanie nadprzewodników przez Al stanowi poważny problem, wynikający z używania tygli korundowych dla procesów topnienia i krystalizacji faz nadprzewodzących [16, 17, 18]. Aluminium stosunkowo szybko dyfunduje do stopionych nadprzewodników, a przy krystalizacji wbudowuje się w ich sieć (duże płytkowate kryształy) oraz tworzy też obce nienadprzewodzące fazy, np. Y₂Ba₆Al₄O₁₅ [17], BaAl₂O₄ [16] i YBa₄CuA₁O₈ [18].

Rysunek 75c przedstawia krzywe dla faz BSCCO, tzn. Bi-2212 (Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} z T_c= 90 K) oraz Bi-2223 (Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} z T_c=110 K), jak również dla mieszaniny obu tych faz. Próbka ta wytworzona z amorficznego prekursora zawiera obie te fazy, jak również inne fazy o jeszcze niższej temperaturze krytycznej i także fazy o własnościach półprzewodnikowych.

Na rys.75d porównano krzywe T_c uzyskane dla grubych warstw YBCO nakładanych w postaci pasty na różne substraty polikrystaliczne. Dla wszystkich próbek domniemana temperatura krytyczna leży poniżej ok. 77 K, przy czym próbki zawierają też fazy nienadprzewodzące.

W oparciu o przedstawione wyniki badań własnych oraz liczne pomiary oporu elektrycznego nadprzewodników w niskich temperaturach można stwierdzić, że dla uzyskania krzywej T_c przecinającej oś odciętych (R=0) nie jest potrzebna ceramika zawierająca 100% fazy nadprzewodzącej. Szacuje się, że już przy 40-60% objętościowych fazy nadprzewodzącej udaje się uzyskać pełną krzywą T_c.

Z literatury wiadomo, że przewodność niskotemperaturowa ceramiki nadprzewodzącej zależy jeszcze od szeregu czynników, wśród których decydujące znaczenie mają kontakty między ziarnami. Słabe skontaktowanie się ziaren proszku (weak links) jest łatwo widoczne podczas pomiarów, gdy ze wzrostem przyłożonego stałego (dc) prądu pomiarowego maleje mierzona wartość T_c [19]. Także pole magnetyczne wykazuje określony wpływ i wraz z jego wzrostem krzywe T_c przesuwają się do niższych temperatur [20].

Badania oporności w wysokich temperaturach

Ceramika nadprzewodnikowa oraz jej prekursory wykazują różnorodne własności elektryczne, które zależą np. od porowatości [5], prężności tlenu [8], czystości materiału itp. Fazy nadprzewodzące mają przewodnictwo metaliczne (przy wysokim "naładowaniu tlenem"), a natomiast fazy ubogie w tlen pokazują zależności charakterystyczne dla półprzewodników. Zjawisko to ma miejsce tylko wtedy, gdy ziarenka proszku nadprzewodzącego są dobrze skontaktowane. Samo prasowanie (na zimno) nie pozwala na ogół na dobre elektryczne skontaktowanie proszków.

Na rys. 76 przedstawiono specjalnie skonstruowany układ (rys. 76a) oraz krzywe uzyskane za jego pomocą.

Próbki skontaktowane elektrycznie (z użyciem pasty srebrnej) poddawano ogrzewaniu, mierząc jednocześnie spadek napięcia na kontaktach napięciowych, przy przyłożeniu stałego prądu. W ten sposób uzyskano krzywe DEA (analiza termoelektryczna) związane ze zmianą własności elektrycznych próbek z temperaturą.

Krzywa DEA dla sprasowanej mieszaniny reaktywnej (200+4*011+2*001) - rys. 76b miała w temperaturze pokojowej bardzo duży opór, ale już po podgrzaniu do ok. 400°C udało się go zmierzyć.

Przy dalszym wzroście temperatury opór elektryczny się zmniejszał – co świadczyło o tworzeniu się fazy o dobrych własnościach przewodzących, tzn. YBCO. Po osiągnięciu temperatury ok. 600°C obserwowano przejściowy wzrost oporu aż do ok. 800°C. Mogło to być wywołane wzrostem porowatości próbki i pogorszeniem się kontaktów elektrycznych pomiędzy ziarnami. Powyżej 800°C, gdy spiekanie w próbce prowadziło do mierzalnego skurczu (rys.53), następowało ponowne obniżanie się oporu elektrycznego.

Podobne krzywe, jak dla mieszanek reaktywnych, zarejestrowano dla materiałów amorficznych (gwałtownie schłodzone stopione kupraty), czy też dla innych nieprzereagowanych materiałów (np. reaktywne mieszanki). W wyniku ogrzewania zmieniały się jednak ich własności elektryczne i oporność bardzo wyraźnie spadała [21]. Przedstawione krzywe miały też zakresy, gdzie oporność wzrastała z temperaturą. Zjawisko to było spowodowane odszczepianiem się tlenu z kupratów.

Na rys. 76c przedstawiono krzywe zmiany oporu z temperaturą uzyskane dla sprasowanego proszku YBCO, przy czym już od temperatury pokojowej udało się pomierzyć wartości oporu. Na mierzoną wartość oporu elektrycznego składał się zarówno opór kontaktów, jak i opór badanego materiału. Przy pierwszym ogrzewaniu miał miejsce gwałtowny spadek oporu elektrycznego – w wyniku spiekania poprawiły się kontakty pomiędzy poszczególnymi ziarnami i prąd znalazł sobie drogę dla przepływu. W drugim pomiarze – dla tej samej próbki oporność była na początku prawie 1000 razy mniejsza i ze wzrostem temperatury w dalszym ciągu malała aż do ok. 600°C. Powyżej tej temperatury następował wzrost oporu elektrycznego – co było związane z przejściem fazy ortorombowej (o własnościach metalicznych) do fazy tetragonalnej (o własnościach półprzewodzących). Powyżej 950°C miał miejsce lokalny spadek oporności, co wiązało się głównie z tworzeniem się fazy ciekłej. Podobne wyniki uzyskano w pracy [22]. Na początku próbka YBCO wykazywała bardzo wysoką oporność, która po ogrzaniu do 900°C spadła od k Ω do Ω . Spiekanie proszku zachodziło na tyle intensywnie, że utworzyły się uprzywilejowane drogi dla przewodzenia prądu.

Na rys. 76d przedstawiono krzywa DEA dla steksturowanej próbki YBCO - mającej bardzo dobre własności przewodzenia pradu, także w temperaturze pokojowej. Wraz ze wzrostem temperatury miał miejsce wzrost oporu elektrycznego - podobnie jak dla przewodników metalicznych, przy czym wzrost ten wynikał również z pogarszania się własności z powodu utraty tlenu i przejścia do fazy tetragonalnej. Jak to wykazano w pracy [23], także zmniejszenie zawartości tlenu w obrębie fazy ortorombowej przyczynia się do znacznego wzrostu oporności ceramiki nadprzewodnikowej.



Rys. 76a. Układ do pomiaru oporu elektrycznego metoda czteropunktowa





Fig. 76c. Resistivity vs. temperature for pressed 1 and sintered sample 2



Rys. 76b. Opór sprasowanej mieszaniny reaktywnej w funkcji temperatury





próbki



Pomiary pradu krytycznego

O ile pomiar temperatury krytycznej służy zarówno do stwierdzenia, czy dany materiał (po określonej obróbce) ma własności nadprzewodzące i w jakim zakresie temperatur spadek ten ma miejsce, o tyle o zastosowaniach decyduje wartość osiąganych prądów krytycznych je. Najwyższe wartości je uzyskuje się dla bardzo cienkich (<1µm) epitaksjalnych warstw nadprzewodzacych (rzedu 10⁶-10⁸ A/cm² [24]). Dla materiałów masywnych i grubych warstw (rzędu 100 µm) są to wartości 103-105 A/cm2, przy 77 K [25]. Wielkości te osiąga się tylko

wtedy, gdy skontaktowanie ziaren lub ich grup jest bardzo dobre, a stopień steksturowania materiału jest wysoki.

Pomiary prądów krytycznych próbek YBCO wykonywano też metodą czteropunktową w stałej temperaturze 77 K (ciekły azot), zwiększając prąd dc od 0 do ok. 500 mA. Próbki do pomiarów były specjalnie przygotowane (structured samples) w ten sposób, że miały stabilne kontakty elektryczne i stosunkowo mały przekrój - rys. 77. Kontakty elektryczne wykonywano przy użyciu pasty srebrnej (Demetron lub Carat), którą suszono i spiekano przy ok. 900°C. Następnie próbki utleniano w tlenie przy 450°C.



Rys. 77. Kontakty srebrne naniesione na steksturowanych próbkach YBCO Fig. 77. Silver paste electrical contacts silver paste for current density measurement

Na rys. 78 przedstawiono wyniki pomiarów prądu krytycznego dla steksturowanych masywnych próbek YBa₂Cu₃O_{7- δ} oraz grubych warstw YBa₂Cu₃O_{7- δ} i Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ}. W celu znalezienia krytycznej wartości j_c stosuje się zazwyczaj kryterium "1 μ V", przy którym określa się krytyczną wartość prądu l_c.



Fig. 78a. Voltage-current curves for textured YBCO bulk sample

Fig. 78b. Voltage-current curve for textured BSCCO thick layer

warstwy BSCCO

Prądy krytyczne mierzy się też metodą magnetyczną (pomiar podatności magnetycznej) i oblicza z równania Beama [26]. Ten pomiar pośredni – w odróżnieniu od pomiaru bezpośredniego metodą czteropunktową – przynosi w wyniku wyższe wartości j_c.

Wartość mierzonego prądu krytycznego zależy od kierunku, bo materiał wykazuje anizotropię. Najwyższy prąd uzyskuje się w kierunku krystalograficznym ab. Prąd ten silnie zależy od przyłożonego pola magnetycznego i temperatury. Wzrost obu tych parametrów obniża prąd krytyczny. Także mikrostruktura próbki ma bezpośredni związek z mierzonymi wartościami j_c. Dla próbek o budowie ziarnistej (spiekanie w fazie stałej) uzyskuje się wartości j_c nie przekraczające 10³ A/cm² (najczęściej 10-100 A/cm²). Jeżeli próbka wykazuje wysoki stopień steksturowania (spiekanie z udziałem fazy ciekłej i teksturowanie), to uzyskuje

się wartości j_c nawet przekraczające 10⁶ A/cm². Wartości te dotyczą temperatury 77 K. Jeszcze wyższe prądy krytyczne osiąga się dla cienkich warstw epitaksjalnych.

6.2. Szczególna rola badań dylatometrycznych

Dla uzyskania efektu nadprzewodnictwa ceramikę nadprzewodnikową poddaje się ochładzaniu poniżej temperatury krytycznej – czemu towarzyszy określony skurcz liniowy. Przy jej powrotnym ogrzewaniu do temperatury pokojowej ma miejsce także zmiana wymiarów.

Podobne efekty skurczu występują w trakcie wytwarzania ceramiki – w procesach spiekania i wygrzewania ze zmianą temperatury występuje zmiana własności, w tym zmiana wymiarów liniowych.

Znajomość współczynnika rozszerzalności linowej potrzebna jest przy konstrukcji urządzeń zawierających ceramikę nadprzewodnikową, np. łożyska magnetyczne, rotory silników elektrycznych czy ekrany pola magnetycznego. Chodzi w tym przypadku o zakres temperatur niskich.

Procesy ceramiczne obejmujące: spiekanie i utlenianie wymagają starannego doboru materiałów na podkładki dla ceramiki, czy też na substraty dla nadprzewodzących warstw. W przypadku występowania znaczących różnic w rozszerzalności cieplnej dochodzi do pękania ceramiki nadprzewodnikowej, a już przy małych różnicach wartości współczynnika rozszerzalności liniowej α do niszczenia warstw nadprzewodzących.

Wydłużenie cieplne przy ogrzewaniu i kontrakcja materiału (kurczenie się) przy chłodzeniu mogą zostać oznaczone metodą dylatometryczną. Analiza dylatometryczna DL należy do metod analizy termomechanicznej TMA, przy czym przeprowadza się ją bez przyłożenia siły [27]. Zmiana wymiarów ceramiki nadprzewodnikowej przy jej spiekaniu została już omówiona w rozdz. 5. Chwilowy skurcz spiekania wynikał z zagęszczania się ceramiki, eliminacji porów, rozrostu ziaren i był pomniejszony przez rozszerzanie cieplne.

Problematyka rozszerzalności cieplnej ceramiki nadprzewodnikowej w niskich temperaturach jest przedmiotem wielu opracowań, ujmujących zjawiska skoku wartości ciepła właściwego w temperaturze krytycznej, wyznaczenie poszczególnych składowych wyrażenia na ciepło właściwe c_p oraz określanie parametru Grüneisena [28, 29]. W temperaturze 100 K średnie wartości współczynnika rozszerzalności liniowej wynoszą 6*10⁻⁶ 1/K dla YBCO [30] i 8*10⁻⁶ 1/K dla BSCCO [31]. Wielkości te są 2-3 razy niższe aniżeli dla temperatur wysokich.

Należy też wspomnieć o wpływie pola magnetycznego na zmianę wymiarów geometrycznych i współczynnika rozszerzalności cieplnej ceramiki nadprzewodnikowej. Materiały te wykazują tzw. efekt magnetostrykcji, który jest związany ze sprzężeniem elektronowym [32] oraz z niejednorodnym rozkładem linii pola w materiale [33].

Ceramika YBCO

Dla ceramiki nadprzewodnikowej typu YBCO wykonano serię badań w powietrzu, przy szybkości ogrzewania 10 K/min, przy użyciu dylatometru Bähr. Proszki YBCO sprasowano uprzednio w matrycach przy nacisku 10 t i poddano spiekaniu przy temperaturze 940°C przez 24 h. Uzyskane krzywe dylatometryczne zawierają histerezę, a jej szerokość zależna jest od gęstości próbek i od ich składu chemicznego – rys. 79.



Rys. 79. Krzywe dylatometryczne ceramiki YBCO Fig. 79. Dilatometric curves of the YBCO ceramics

Na podstawie otrzymanych przebiegów doświadczalnych wyliczono średnie wartości współczynnika rozszerzalności liniowej dla ceramiki YBCO – tabl.19. Uzyskane średnie wartości współczynnika rozszerzalności liniowej α (mitlerer Langen-ausdehnungskoefizient) dla ceramiki YBCO są zbliżone do danych literaturowych [31, 34, 35].

Tablica 19

Wyniki badań dylatometrycznych ceramiki YBCO

Próbka	Gęstość względna,	Początek występowania	Sredni współczynnik rozszerzalności α*10 ⁶ , 1/K
- the street	%	fazy ciekłej	w temperaturach 100-900°C
M	81	943°C	16,986 ± 1,266
S	92	932°C	15,093 ± 1,048
Р	65	917°C	12,614 ± 1,281

Gęstość teoretyczną YBCO przyjęto na poziomie 6,48 g/cm¹

Biorąc jednak pod uwagę przebiegi oryginalnych zmian wymiarów próbek z temperaturą (rys. 79), można uzyskać informacje o szybkości rozszerzania się (Ausdehnungsrate) próbek w funkcji temperatury – rys. 80.



Rys. 80. Krzywe szybkości rozszerzania się próbek ceramiki YBCO Fig. 80. Thermal expansion rate of the YBCO ceramics Do ok. 300°C obserwuje się podobne wartości szybkości rozszerzania się próbek YBCO. Przy wzroście temperatury wielkość ta następnie się obniża i w pobliżu ok. 400°C wszystkie próbki wykazują najmniejszą szybkość rozszerzania się. W zakresie temperatur 400 i 650°C szybkość rozszerzania rośnie i po osiągnięciu tej temperatury znowu się zmniejsza. Taki przebieg krzywej szybkości rozszerzania się w funkcji temperatury jest związany z własnościami ceramiki YBCO. Jest wiadomo, że w temperaturze ok. 400°C ma miejsce stosunkowo szybkie utlenianie się YBCO, a powyżej tej temperatury obserwuje się odszczepianie się tlenu. Może to znaczyć, że w przedziale temperatur, w którym ceramika YBCO zubaża się w tlen, następuje największe przyśpieszenie szybkości rozszerzania się. Podobny efekt zaobserwowano w pracach [31, 34, 35], przy czym autorom nie udało się wyjaśnić tychże przebiegów.

Porównując przebiegi krzywych dylatometrycznych trzech próbek ceramiki YBCO (rys. 79), można stwierdzić, że materiały mniej porowate osiągały przy ogrzewaniu większy stopień wydłużenia. Po osiągnięciu temperatury ok. 930°C próbki poddano ochładzaniu. W oparciu o krzywe DTA (rys. 81.) stwierdzono, że próbka P posiadająca eutektykę przy ok. 917°C i w badanych warunkach znaczną ilość fazy ciekłej doznawała największego skurczu. Także w tym przypadku rozstęp krzywych dylatometrycznych uzyskanych przy ogrzewaniu i chłodzeniu był największy.



Rys. 81. Krzywe DTA dla ceramiki YBCO Fig. 81. DTA curves of the YBCO ceramics

Obserwowane przebiegi krzywych dylatometrycznych odpowiadają różnym mikrostrukturom ceramiki YBCO. Próbki M i S charakteryzujące się wysokim współczynnikiem rozszerzalności liniowej, małą porowatością i niewystępowaniem niskotopliwych eutektyk miały strukturę drobnoziarnistą (rys. 82). Natomiast ceramika P o wysokiej porowatości i zawierająca potrójną eutektykę (123+011 +001) miała strukturę złożoną z dużych płaskich krystalitów (rys. 82 P). Należy przypuszczać, że wyniki uzyskane dla ceramiki YBCO były spowodowane przez dwie grupy zjawisk, co można ująć następująco:

 rozszerzanie się i kurczenie ceramiki YBCO w fazie stałej i przy ustalonej porowatości było w pełni odwracalne i nie towarzyszył temu rozrost ziaren,

 rozszerzanie się porowatej ceramiki YBCO było też związane z likwidacją porów. Dodatkowo, w przypadku tworzenia się fazy ciekłej i braku odwracalności krzywych przy ogrzewaniu i chłodzeniu dla procesu chłodzenia występował duży skurcz liniowy.



Rys. 82. Zdjęcia powierzchni ceramiki YBCO, 400x Fig. 82. Micrographs of surface of the YBCO ceramics

Ceramika BSCCO

Proszek o składzie Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} prasowano w tabletki (parametry jak dla YBCO) i spiekano w temperaturach 700 i 880°C przez 18 h. Uzyskaną ceramikę o gęstości odpowiednio 4,13 i 4,62 g/cm³ poddano badaniom dylatometrycznym w powietrzu w temperaturach do 880°C. Uzyskane krzywe dylatometryczne pokazują wzrost rozszerzalności z temperaturą (rys. 83), a współczynnik rozszerzalności liniowej był rzędu 11*10⁻⁶ 1/K (tabl.20).



Rys. 83. Krzywe dylatometryczne ceramiki BSCCO Fig. 83. Dilatometric curves for BSCCO ceramics

Tablica 20

Wyniki badań dylatometrycznych ceramiki BSCCO

Próbka Gęstość względna, %		Średni współczynnik rozszerzalności α*10 ⁶ , 1/K w temperaturach 100-800°C	Sredni współczynnik rozszerzalności α*10 ⁶ , 1/K w temperaturach 800-100°C	
		ogrzewanie	ochładzanie	
700	62	$11,247 \pm 1,252$	$(110,009 \pm 61,483)$	
880	70	11,722 ± 1,296	11,304 ± 0,782	

Gęstość teoretyczną BSCCO przyjęto na poziomie 6,684 g/cm³

W przypadku obu próbek wystąpił w wysokich temperaturach nieodwracalny skurcz – dla próbki "700" rzędu 5%, a dla próbki "880" rzędu 0,5%. Efekt ten został spowodowany przez wystąpienie fazy ciekłej i zagęszczenie materiału. Generalnie, uzyskano w tych badaniach wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej α niezależne od stopnia porowatości. Jest to

szczególnie widoczne na krzywych szybkości rozszerzania się próbek przy ich ogrzewaniu (rys. 84).



Rys. 84. Krzywe szybkości rozszerzania się próbek ceramiki BSCCO Fig. 84. Thermal expansion rate of the BSCCO ceramics

Dla ceramiki ubogiej w tlen – powyżej 400°C obserwuje się większe wartości szybkości rozszerzania się aniżeli dla ceramiki bogatszej w tlen – poniżej tej temperatury (rys. 84). Drastyczny spadek szybkości rozszerzania się występował w temperaturach rzędu 880°C i był związany z procesem spiekania się – także z udziałem fazy ciekłej.

Podsumowując wyniki badań dylatometrycznych dla ceramiki BSCCO, można stwierdzić, że:

- porowatość ceramiki w zakresie 20-40% nie wpływała na wartość współczynnika rozszerzalności liniowej (11,2±1,2*10⁻⁶ 1/K),
- nieodwracalny skurcz obserwowano po przekroczeniu temperatury występowania fazy ciekłej,
- przy ogrzewaniu ceramiki nadprzewodzącej szybkość jej rozszerzania się zależała od zawartości tlenu i jest dla fazy bogatszej w tlen (ortorombowa) mniejsza aniżeli dla fazy uboższej w tlen (tetragonalna).

Należy też podkreślić, że w przypadku ceramiki BSCCO, podczas jej zastosowań w wysokim polu magnetycznym występuje zjawisko skurczu rzędu 1*10⁻⁶-10⁻⁷ 1/K [36] wywołane przez oddziaływanie z polem.

6.3. Określenie zawartości tlenu w ceramice drogą TPR

Nadprzewodzące kupraty charakteryzują się zmienną koncentracją tlenu. Koncentrację tlenu przypadającą na mol związku nazywa się też zawartością tlenu albo indeksem tlenowym. Wielkość ta decyduje o własnościach nadprzewodzących materiału.

Dla nadprzewodników typu YBa₂Cu₃O_{7.8} indeks tlenowy (7- δ) winien być możliwie wysoki, tzn. wartość δ bliska zera. Natomiast dla kupratów bizmutowych, np. Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} korzystne jest, ażeby wartość δ wynosiła ok. 0,1. W celu określenia zawartości tlenu w kupratach używa się najczęściej metody rentgenowskiej [37, 38], metody wolumetrycznej [39, 40], metody jodometrycznej [41, 42] oraz redukcji wodorem - TPR [43, 44]. W metodzie rentgenowskiej wykorzystuje się zależności pomiędzy zawartością tlenu i parametrami komórki elementarnej. Pozostałe metody wykorzystują odpowiednie reakcje chemiczne, a ich oceny można znaleźć w pracach [44, 45]. Te chemiczne metody nie wymagają odpowiednich krzywych kalibracyjnych (tak jak metoda rentgenowska czy też metody spektroskopowe), lecz opierają się na reakcjach typu redoks, przebiegających pomiędzy reagentami i nadprzewodnikiem. W zależności od formalnego stopnia utlenienia miedzi, bizmutu i ewentualnie talu i ołowiu w kupratach przebieg reakcji redoks jest różny.

Podobnie reakcje redukcji tlenków i siarczanów tlenkiem węgla prowadzą do różnych produktów [46, 47, 48, 49, 50]. W przypadku substancji zawierających metale ziem alkalicznych redukcja tlenkiem węgla może być jednak utrudniona - z uwagi na tworzenie się trwałych faz węglanowych. Użycie wodoru jako czynnika redukcyjnego jest w takim przypadku korzystniejsze [51, 52].

W celu określania zawartości tlenu w nadprzewodnikach stosowano metodę redukcji wodorem -TPR, a dla porównania używano metody jodometrycznej [53]. Literatura fachowa obfituje w prace poświęcone zastosowaniu metody jodometrycznej do oznaczania miedzi na różnych stopniach utlenienia [44, 54, 55]. Powszechnie uważa się, że jest to jedna z dokładniejszych metod oznaczania, ale pod warunkiem że próbka nie zawiera obcych faz !

Przykładowe krzywe TG dla redukcji wodorem (temperature programed reduction -TPR) preparatów YBCO i BSCO, jak również dla czystych tlenków CuO i Bi₂O₃ przedstawiono na rys. 85. Przebieg krzywej redukcji YBCO jest złożony, co może wskazywać na wieloetapowość procesu. Stały ubytek masy uzyskiwano dopiero przy ok. 1000°C. Z kolei krzywa redukcji BSCCO osiąga przystanek w ubytku masy przy ok. 800°C, po czym przy ok. 900°C masa na powrót zaczyna maleć. Jest to związane z parowaniem bizmutu - co można zaobserwować też na krzywej Bi₂O₃.

Ze zmierzonego ubytku masy (TG) można dokładnie wyliczyć wartość δ . Warunkiem jednak jest znajomość produktów reakcji redukcji. W oparciu o rentgenowską analizę fazową wykazano, że w warunkach redukcji wodorem tworzy się metaliczna miedź i proste tlenki - dla YBa₂Cu₃O_{7- δ}, a dla Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} także metaliczny Bi – rys. 85.

$$2YBa_2Cu_3O_{7.\delta} + (7-2\delta)H_2 \rightarrow Y_2O_3 + 4BaO + 6Cu + (7-2\delta)H_2O$$
 (XXII)

 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta} + (5+\delta)H_2 \rightarrow 2Bi + 2SrO + CaO + 2Cu + (5+\delta)H_2O \qquad (XXIII)$







W badaniach procesu redukcji przeprowadzonych dla różnych kupratów stwierdzono występowanie dodatkowych reakcji, które miały wpływ na wynik końcowy oznaczeń [56]. W przypadku redukcji YBa₂Cu₃O₇₋₈ przejściowo w zakresie temperatur ok. 250-300°C tworzy się faza Ba(OH)₂*H₂O. Jest także możliwe wbudowywanie się wodoru w strukturę YBa₂Cu₃O₇₋₈. Podobne zjawiska występowały też dla kupratów lantanu [57].

W tablicy 21 porównano wyniki oznaczania zawartości tlenu w kupratach metodą jodometryczną i metodą redukcji wodorem TPR [53].

Tablica 21

Materiał	Oznaczenie próbki	Jodometria	Redukcja wodorem TPR
YBCO	42-526	0,150±0,002	0,175±0,011
	43-526	0,177±0,005	0,188±0,009
	F1-526	0,116±0,008	0,192±0,023
	42-872	0,474±0,005	0,491±0,020
	43-872	0,462±0,006	0,519±0,020
	Fl-872	0,420±0,010	0,399±0,021
BSCCO	LPSL	0,011±0,005	0,015±0,007
	142	0,023±0,005	0,013±0,008
	7/82	-0,021±0,005	-0,011±0,007

Przykłady wartości 8 dla ceramiki nadprzewodnikowej

Dokładność oznaczania zawartości tlenu w kupratach metodą jodometryczną jest wyższa aniżeli metodą redukcji wodorem. Oszacowana wartość błędu pomiaru dla parametru δ wynosiła w metodzie jodometrycznej ±0,006, a dla metody TPR ±0,018.

6.4. Oznaczenie występowania grup węglanowych

Obecność węgla w kupratach jest raczej niepożądana, bo w procesach spiekania i teksturowania w sposób niekontrolowany obniża się temperatura występowania faz ciekłych (dodatkowe eutektyki z udziałem BaCO₃ [58]), a także jest to przyczyną tworzenia się porów w ceramice [59]. Sformułowanie "raczej niepożądana" wynika z faktu, że istnieje też klasa nadprzewodzących kupratów z wbudowanymi w sieć grupami węglanowymi [60].

Pierwiastek węgiel może występować w kupratach w różnych formach, a jego obecność wynika najczęściej z niecałkowitego przereagowania substancji wyjściowych lub też z oddziaływania z atmosferą. Prowadząc syntezę YBa₂Cu₃O₇₋₈ z użyciem BaCO₃, Y₂O₃ i CuO można uzyskać produkt z wbudowanymi grupami węglanowymi, np. Y_{1,7}Ba_{3,2}Cu_{0,8}O_{6,1}*CO₂ [61]. Grupy węglanowe wbudowują się na pozycji Cu(1) w piramidach CuO₄ [59]. Częściej jest to jednak pozostałość BaCO₃ czy też CO₂ zaadsorbowany na powierzchni ziaren proszku kupratu. Prowadząc syntezę w powietrzu syntetycznym (bez CO₂), uzyskiwano w YBa₂Cu₃O₇₋₈ zawartości węgla na poziomie 0,02% C [62]. Jako typowe zawartości węgla w preparatach YBCO podaje się wartości do 0,1 mol CO₂ na 1 mol YBCO [63]. Dla masywnych próbek z YBa₂Cu₃O₇₋₈ w temperaturach poniżej ok. 400°C i przy dostępie wilgoci tworzy się warstwa BaCO₃ w postaci białego nalotu.

Generalnie, już bardzo mała zawartość węgla w kupratach, ale w postaci węglanu baru, jest dobrze wykrywalna za pomocą analizy DTA - rys. 86. Pik DTA przy ok. 806°C odpowiadający przemianie polimorficznej BaCO₃ jest widoczny zarówno dla YBCO, jak i mieszanki reaktywnej (200+4*011+2*001).

Także preparaty YBa₂Cu₄O₈ (124) i BaCuO₂ (011) wykazują obecność BaCO₃, choć, jak to stwierdzono, zawierają także węgiel w innej postaci - faza 124 w postaci CO₂ zaadsorbowanego na powierzchni [60] i faza 011 w postaci grup węglanowych wbudowanych w sieć krystaliczną [64]. Należy jeszcze dodać, że występowanie małych ilości węgla - rzędu kilku procent w postaci węglanu baru nie udaje się stwierdzić za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej [53].



Rys. 86. Krzywe DTA dla preparatów zawierających węgiel w postaci węglanu baru Fig. 86. DTA curves of samples with BaCO₃ residue

Zawartość węgla w próbkach określano metodą kulometryczną - absorpcja w roztworze chloranu barowego CO₂ (kulomat Strohlein) wywiązanego przy ogrzaniu próbki do 1200°C albo także przez analizę w podczerwieni (analizator Eltra). Wykazano, że dobrej jakości proszki i ceramika nadprzewodnikowa wytwarzane metodą ceramiczną w powietrzu zawierają do ok. 0,1% C [53]. Związek BaCuO₂ zawiera zazwyczaj więcej węgla, bo aż do ok. 1% C. Także dla fazy 124 (YBa₂Cu₄O₈) oznaczano zawartości węgla powyżej 1% C [53].

Literatura do rozdz. 6

- Z.-X. Cai, Y. Zhou, Microstructures and structural deffects in high-temperature superconductors, World Scientific, Singapore 1999.
- E. Preisler, J. Bayersdörfer, M. Brunner, J. Bock, S. Elschner, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 389-396.
- M. Ciszek, S.P. Ashworth, M.P. Jones, B.A. Glowacki, A.M. Campell, R. Goore, S. Conti, Supercond. Sci. Technol. 9 (1995) 379-384.
- C.P. Poole, H.A. Farah, R.J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, New York, 1995, 154.
- L. Plomp, A. Booy, J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 1949-1953.
- D.M. Smyth, Electrical conductivity in Ceramics, in A Review in Ceramics Micrtostruktures'86, J.A. Pask, A.G. Evans, Eds. Plenum Press, New York 1987, 643-655.
- 7. S. Saha, R.B. Tripathi, B.K. Das, Superocnd. Sci. Technol. 5 (1992) 703-706.
- 8. C.P. Poole, T. Datta, H. Farah, Copper Oxide Superconductors, John Wiley, New York 1997.

- 9. J.F. Federici, D. M. Bubb, J. Superconductivity, 14 (2001) 331-339.
- C. Stockinger, W. Markowitsch, W. Lang, W. Kula, R. Sobolewaki, Eur. Phys. J. B 2 (1998) 301-311.
- 11. J.A. Hodges, P. Bonville, P. Imbert, A. Pinatel-Philippot, Physica C 26 (1995) 323-329.
- 12. A. Stokłosa, J. Molenda, T. Bąk, Solid State Ionics 51 (1992) 27-40.
- 13. L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 13 (1958) 1-9.
- 14. H.-C. Montgomery, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2971-2975.
- T.E. Philips, J.R. Anderson, C.J. Schramm, B.M. Hoffman, Rev. Sci. Instrum. 50 (1979) 263-265.
- 16. T. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, J. Crystal Growth 96 (1989) 1010-1018.
- 17. Y. Chen, L. Zhang, H.M. Chen, M. Harmer, J. Mater. Res. 8 (1993) 2128-2133.
- J.-P. Zhou, C.C. Sorell, A.J. Bourdillon, S.X. Dou, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 2147-2150.
- 19. H. Salamati, A.A. Babei-Brojeng, M. Safa, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) 816-819.
- J.J. Wnuk, P.J.T. Eggenkamp, P.J.E. van der Linden, H.J.L. van der Steen, Rev. Sci. Instrum. 62 (1991) 1813-1819.
- J. Plewa, S. Cherepov, D. Kohler, J.F. Löns, H. Altenburg, J. Thermal. Anal. 45 (1995) 395-403.
- S.-I. Lee, J.P. Golben, Y. Song, Y.-D. Chen, R.D. McMichael, J.R. Gaines, in Chemistry of High-Temperature Superconductors, ACS 351, D.L. Nelson, M.S. Whittinghem, T.F. George, Eds, 1987, 272-279.
- 23. C. Sułkowski, D. Włosiewicz, M. Matusiak, T. Plackowski, A. Sikora, R. Horyń, Physica C 387 (2003) 187-190.
- J.T. Groves, P.N. Arendt, S.R. Foltyn, Q.N. Jia, T.G. Holesinger, H. Kung, E.J. Peterson, R.F. DePaula, P.C. Dowden, L. Stan, L.A. Emmert, www.mrs.org/publications/jmra/2001/aug/001.html.
- 25. M. Murakami, in Materials and Crystallographic Aspects of HTc-Superconductors, E. Kaldis (Ed.), Kluwer, 1994, 433-452.
- 26. D.X. Chen, R.B. Goldfarb, J. Appl. Phys. 66 (1989) 2489-2491.
- 27. Norma DIN 51005 i DIN 51045.
- A. Benlhachemi, J.-R. Gavavri, M. Mokhtari, C. Perrin, C.Carel, Solid State Ionics 67 (1994) 323-328.
- 29. Ch. Köckert, Diss. Techn. Univ. Dresden, 2001, webdoc.sub.gwdg.de/ebook/e/2002/mathe_dresden/koeckert.pdf.
- 30. C. Haetinger, I. Abrego Castillo, J.V. Kunzler, L. Ghivelder, P. Pureur, S. Reich, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 639-643.
- 31. H.M. O'Bryan, Thermochim. Acta 174 (1991) 223-237.
- 32. H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. 211 (2000) 186-191.
- 33. www.tu-cottbus.de/Experimentalphysik1/magnetostriktion.htm.
- V. Skacel, K. Hrncir, A. Koller, M. Janda, J. Friedlerova, Sklar a Keramik 40 (1999) 108-110.
- A.C. Momin, M.D. Mathews, V.S. Jakkal, I.K. Gopalakrisham, J.V. Yakhmi, R.M. Iyer, Solid State Commun. 64 (1987) 329-333.
- 36. T.H. Johanson, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) R121-R137.
- 37. K. Nakamura, T. Hatano, A. Matsushita, T. Oguchi, T. Matsumoto, K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L791-L793.
- 38. J.G.P. Binner, A.H. Al-Dawery, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 449-457.
- 39. K. Conder, E. Kaldis, J. Less-Common Met. 146 (1989) 205-235.
- V.A. Trukhacheva, N.F. Zakharchuk, Y.G. Kovalev, L.A. Semenova, V.A. Vokov, Russ. J. Inorg. Chem. 40 (1995) 1865-1867.
- 41. W.M. Chen, J. Chen, X. Jin, Physica C 276 (1997) 132-138.

- 42. D.C. Harris, T.A. Hewston, J. Solid State Chem. 69 (1987) 182-185.
- I. Hałasz, H.-W. Jen, A. Brenner, M. Shelef, S. Kao, K.Y. Simon Ng, J. Solid State Chem. 92 (1991) 327-338.
- 44. M. Karppinen, A. Fukuoka, L. Ninisto, H. Yamauchi, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 121-135.
- 45. E. Kaldis, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, High-Temperatures Supercondcutors, Vol. 31, K.A. Gschneider, L. Eyring, M.B. Maple, eds., Elsevier, Amsterdam 2001, 17-20.
- 46. J. Plewa, J. Steindor, Metalurgia i Odlewnictwo, 15 (1989) 37-58.
- 47. J. Plewa, J. Steindor, J. Nowakowski, K. Fitzner, Thermochim. Acta, 138 (1989) 55-66.
- 48. J. Plewa, J. Steindor, J. Thermal Anal. 32 (1987) 1809-1820.
- 49. J. Plewa, Archives of Metallurgy, 33 (1988) 365-379.
- 50. J. Plewa, J. Skrzypek, Chem. Eng.Sci. 44 (1989) 2817-2824.
- N.M. Sulcymanov, H.Drulis, V.E. Kataev, E. Kutovitskii, G. Chadzynski, J. Magn. Magn. Mat. 90/91 (1990) 635-636.
- 52. J.-S. Kim. Mater. Lett. 27 (1996) 259-262.
- 53. H. Altenburg, J. Hauck, J. Plewa, M. Ueltzen, "HTSL-Entwicklung und Substratzüchtung", Forschungsbericht 13N5555, BFT, June 1995, Steinfurt.
- J. Plewa, C. Paschek, H. Altenburg, "Sauerstoffgehalt in oxidischen Funktionsmaterialien", 5. Steinfurter Keramik-Seminar, 28. Nov. - 1. Dez. 2001, Steinfurt, Proc. A-9.
- 55. S. Scheurell, E. Kemnitz, G.A. Kasin, S.W. Naumov, Y.N. Badun, Fresenius J. Anal. Chem. 340 (1991) 353-356.
- J. Hauck, B. Bischof, K. Mika, E. Janning, H. Libutzki, J. Plewa, Physica C 212 (1993) 435-439.
- N.M. Suleymanov, H. Drulis, V.E. Kataev, E.F. Kukovitskii, G. Chadzynski, J. Magn. Magn. Mater. 90&91 (1990) 635-636.
- 58. K. Osamura, W. Zhang, Z. Metallkde 82 (1991) 408-415.
- 59. M. Murakami, Supercond. Sci. Technol., 5 (1992) 185-203.
- B. Domenges, P. Boullay, M. Hervieu, B. Raveau, J. Solid State Chem. 108 (1994) 219-229.
- 61. S.W. Sofie, F. Dogan, Supercond. Sci. Technol., 15 (2002) 735-740.
- 62. J. Plewa, C. Magerkurth, J. Schifter, P. Meuffels, Ch. Seega, H. Altenburg, Thermochemical Investigation of YBa₂Cu₄O₈, CETTA '97, Sept. 1997, Zakopane, Proc.
- 63. M. Maciejewski, A. Baiker, K. Conder, C. Krüger, J. Karpiński, E. Kaldis, Physica C 227 (1994) 343-350.
- J. Löns, M. Ueltzen, J. Plewa, H. Altenburg, BaCuO₂ ein Oxycarbonatcuprat mit inverser Sodalithstruktur, V. Jahrestagung der DGK, März 1997, Hamburg, Proc.

7. BADANIE REAKCJI PERYTEKTYCZNEJ KUPRATÓW ZA POMOCĄ DTA/TG

Poznanie kinetyki i mechanizmu reakcji, w tym reakcji perytektycznej kupratów (i to zarówno w prawo – reakcja perytektyczna, jak i w lewo – odwrotna reakcja perytektyczna), jest zwykle traktowane jako podstawa dla znalezienia optymalnej metody wytwarzania materiału – w tym przypadku ceramiki nadprzewodnikowej. Jej wytwarzanie obejmuje spiekanie z udziałem fazy ciekłej, która tworzy się w wyniku reakcji perytektycznej. Z tego względu przeprowadzono szereg ekperymentów związanych z przebiegiem reakcji perytektycznej YBCO. Badania te obejmowały analizy TG/DTA próbek YBCO w temperaturach obejmujących zakresy występowania fazy ciekłej. Dla porównania przytoczono też niektóre wyniki badań kinetycznych nad reakcją perytektyczną BSCCO.

7.1. Praktyka opracowań kinetycznych wykorzystujących wyniki analizy termicznej

Metody analizy termicznej pozwalają na eksperymentalne określanie przebiegu reakcji chemicznych i procesów fizycznych. Rejestrowana zmiana masy w czasie (TG) lub mierzony efekt cieplny przy zmianie temperatury (DTA lub DSC) stanowią odpowiedź układu na założoną zmianę parametrów badań. Dla takich badań stosuje się też pojęcie analiza termokinetyczna (ThermalKinetic Analysis TKA). Badania TKA dostarczaję zbioru danych kinetycznych oraz proponują metodę ich opracowania. Ma to na celu wyznaczenie parametrów równania kinetycznego i wskazania domniemanego mechanizmu, w tym procesów kontrolujących szybkość.

Od lat obserwowana wzmożona aktywność naukowa w tym zakresie doprowadziła do wyodrębnienia specyficznego podejścia do zagadnień kinetyki bazującej na metodach analizy termicznej [1]. Wyniki badań reakcji chemicznych i przemian fizycznych uzyskane metodami analizy termicznej traktuje się jako empiryczne zależności kinetyczne. Zwykle zmienną pierwotną jest temperatura, bo analizę wykonuje się w warunkach politermicznych, często przy liniowej zmianie temperatury, a zmienną zależną jest zmiana masy (TG) lub zmieniająca się różnica temperatur pomiędzy próbką i wzorcem (DTA). Badania termiczne określają kinetykę reakcji chemicznej czy też przemiany fizycznej jedynie w warunkach prowadzenia badań i dla danej geometrii układu pomiarowego. Chodzi więc o dwie grupy "czynników kinetycznych" obejmujących:

- a. czynniki materiałowe
 - rozkład temperatury w próbce,
 - skład chemiczny, jednorodność próbki i podstawienia atomów,
 - skład fazowy próbki, w tym obecność obcych faz,
 - rodzaj substancji (polikrystaliczna lub monokryształ),
 - wielkość ziaren, ich kształt, porowatość, zdefektowanie,
 - "biografia próbki" pochodzenie, reaktywność, zastosowana obróbka,
- b. czynniki aparaturowe
 - geometria układu pomiarowego i stosunek objętości do jej powierzchni,
 - dynamika przepływu gazu i rodzaj atmosfery gazowej,
 - dokładność pomiaru, szybkość rejestracji sygnałów i "stała czasowa".

Prowadzenie opracowań kinetycznych wyników analizy termicznej polega na tym, ażeby pomierzoną zmianę masy (TG) z temperaturą (T), czy też uzyskany pik DTA (lub DSC) przeliczyć na stopień przereagowania α , następnie w oparciu o *równanie kinetyczne* i przy zastosowaniu metod statystyki matematycznej obliczyć tzw. parametry kinetyczne – energię

aktywacji (często pozorną) i współczynnik przedeksponencjalny. Usiłuje się również wskazać domniemaną kontrolę szybkości reakcji. Wyznacza się tzw. tryplet kinetyczny: E_a , A i f(α).

Starania analizy termokinetycznej idą w tym kierunku, żeby wyznaczyć prawdziwą energię aktywacji – procesu jednostkowego kontrolującego szybkość reakcji. Niestety, najczęściej uzyskuje się tzw. pozorną energię aktywacji lub wielkość "efektywną" [2], które są sumą kilku parametrów.

W analizie termokinetycznej korzysta się z kinetyki formalnej, przy czym jej zaletą jest dokładny opis zmiany stopnia przereagowania z temperaturą i czasem, a wadą niemożność weryfikacji domniemanego rodzaju kontroli szybkości. Według Flammersheima [3,4] cełem opracowania kinetycznego powinno być:

- dopasowanie najlepszego modelu (równania) kinetycznego,

- wyznaczenie szybkości reakcji,

- uzyskanie możliwości przewidywania zmian stopnia przereagowania,

- wskazanie mechanizmu reakcji.

Modelowanie termokinetyczne wg "kinetyki formalnej" często nie ma fizykalnej interpretacji, bo wysokie wartości pozornej energii aktywacji (np. rzędu kJ-MJ) są fizykalnie wątpliwe. Nie deprecjonuje to jednakże takiej analizy, bo jest ona często jedyną i dostępną (możliwą), a przy tym daje bezsprzeczne możliwości sterowania i symulowania przebiegu reakcji w warunkach eksperymentu, w tym w warunkach przemysłowych.

Opracowanie zależności doświadczalnych typu stopień przereagowania-czas (α -t) lub stopień przereagowania - temperatura (α -T) wykonuje się w oparciu o ogólne *równanie kinetyczne*:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) = A \exp(-\frac{E_a}{RT}) f(\alpha)$$

gdzie: α - stopień przereagowania,

t - czas,

T - temperatura, przy czym najczęściej T = $T_0 + \beta t$,

β - szybkość zmiany temperatury,

- A współczynnik przedeksponencjalny,
- E_a energia aktywacji,

R - stała gazowa,

f(α)- funkcja kinetyczna związana z mechanizmem reakcji – funkcja modelowa [5],lub też funkcja wykładnicza z tzw. rzędem reakcji [3].

Przez scałkowanie równania (4) uzyskuje się funkcję kinetyczną w postaci całkowej

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\infty} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$
(5)

Stosowanie równań (4) i (5) wymaga założenia, że szybkość reakcji jest determinowana przez pojedynczy proces jednostkowy (single rate step). Wśród procesów jednostkowych kontrolujących szybkość reakcji heterogenicznej można wyróżnić:

- transport ciepła,

- zarodkowanie nowej fazy i jej wzrost,

- reakcję na granicy faz, przemianę fazową w fazie stałej, topnienie i parowanie,

- dyfuzję w fazie gazowej, ciekłej i stałej.

Stała szybkości reakcji k może mieć klasyczną postać równania Arrheniusa lub zmodyfikowaną formę równania Kooji

$$k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$$
, (Arrhenius) (6) $k = AT^B \exp(-\frac{E_a}{RT})$, (Kooji) (7)

(4)
Natomiast funkcja stopnia przereagowania używana jest w postaci tzw. funkcji "homogenicznopodobnej" $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, gdzie wykładnik n może przyjmować wartości całkowite i ułamkowe pomiędzy 0 i 3 (lub więcej), lub też jako funkcja modelowa $f(\alpha)$ – związana z określoną kontrolą szybkości reakcji, np.: równanie Jandera lub Avrami-Yerofeeva [5] – tabl.22. W pierwszym przypadku procedurę wyprowadzaną dla reakcji homogenicznych w fazie gazowej ekstrapoluje się na fazy skondensowane.

Tablica 22

Nazwa	f(α)	g(α)	Mechanizm	Symetria		
R1	1	α		jednowymiarowa		
R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	reakcja na granicy faz	dwuwymiarowa		
R3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	and the second states in	trójwymiarowa		
D1	α^{-1}	$0,5\alpha^2$		jednowymiarowa		
D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	and the state of t	dwuwymiarowa		
D3	$([1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3})$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	dyfuzja	trójwymiarowa		
D4	$[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1-2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$		trójwymiarowa		
B1	α(1-α)	$-\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	autokataliza			
Al	(1-α)	$-\ln(1-\alpha)$		jednowymiarowe		
A2	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	zarodkowanie	dwuwymiarowe		
A3	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$		trójwymiarowe		
F1	(1-α)	$-\ln(1-\alpha)$	równania	pierwszego rzędu		
F2	$(1-\alpha)^2$	-1/(1-α)	z rzędem reakcji	drugiego rzędu		
Fn	$(1-\alpha)^n$	$1/[(n-1)(1-\alpha)^{n-1}]$		n-tego rzędu		
Е	α	lnα	równanie eksponencjal	ne		

Funkcje modelowe i funkcje z rzędem reakcji używane w równaniu kinetycznym

W drugim przypadku wyidealizowane przebiegi np. "kurczącego się jądra" czy też "przemieszczającej się granicy faz" odnosi się do przebiegów rzeczywistych. Choć zastosowanie równań modelowych ma cechy ogólne, to praktyczne informacje uzyskiwane tą drogą o hipotetycznej kontroli szybkości reakcji są często niewystarczające dla zrozumienia danego procesu [6]. W przypadku opracowania danych kinetycznych wyboru pomiędzy wymienionymi funkcjami modelowymi dokonuje się najczęściej arbitralnie. Rzadziej dysponuje się w tym celu przesłankami fizykalnymi.

Z kolei dla wyznaczenia wartości parametrów E_a i A przekształca się równanie kinetyczne na wiele sposobów, ale tak ażeby uzyskiwać zależność liniową pomiędzy odpowiednio dobranymi wyrażeniami funkcyjnymi (tabl.21). Linearyzacja prowadzi najczęściej do sytuacji, że dla wielu różnych funkcji f(α) jednocześnie uzyskuje się statystycznie bardzo dobre dopasowanie ("best fit") i nie można w żaden sposób wykazać, który model jest najlepszy. W praktyce jednak w wielu przypadkach dokonuje się takiego wyboru, choć generalnie jest to wybór subiektywny. Przyjmuje się, że ten model jest lepszy, który daje lepsze dopasowanie o wyższym współczynniku korelacji liniowej. Jeżeli jednak wyznaczony współczynnik korelacji r dla szeregu różnych modeli jest rzędu 0,85-0,99, a zgodnie z testem na rozróżnialność wystarcza np.: wartość r=0,65, to wyboru tego nie udaje się uzasadnić statystycznie.

W takiej sytuacji w wielu pracach kładło się nacisk na taką rozbudowę "aparatu matematycznego" i tworzyło się "nowsze" metody analizy kinetycznej, aby linearyzacja udawała się jeszcze lepiej [1, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. To podejście jest jednak złudne, bo próbuje problemy natury fizykochemicznej wyjaśnić jedynie na drodze matematycznej. Stosowanie uniwersalnych równań i metod statystyki matematycznej było przez wiele dekad bezkrytycznie akceptowane i nie poddawane weryfikacji przez wykonywanie badań uzupełniających lub potwierdzających [14].

Formalnie rzecz biorąc, najlepsze dopasowanie świadczy o właściwym doborze modelu, a tym samym o rodzaju kontroli szybkości. To stwierdzenie okazało się nieprawdziwe i doprowadziło do kryzysu TKA, co wyraża się nietraktowaniem TKA jako nauki [14] czy też odcinaniem się od takiej "pseudonaukowej fikcji" [15].

Tablica 23

Autor metody	Seria badań politermicznych	Wielkość na osi x	Wielkość na osi y	Nachylenie prostej	Równanie
Coats-Redfern	dla jednej β pojedynczy pomiar	$\frac{1}{T}$	$\ln[\frac{g(\alpha)}{T^2}]$	$-\frac{E_a}{R}$	z funkcją modelową
Borchardt- Daniels	dla jednej β pojedynczy pomiar	$\frac{1}{T}$	$\ln \frac{(\frac{d\alpha}{dt})}{f(\alpha)}$	$-\frac{E_a}{R}$	z funkcją modelową
Freeman- Caroll	dla jednej β pojedynczy pomiar	$\frac{T_r^{-1} - T_i^{-1}}{\ln \frac{f(\alpha_r)}{f(\alpha_i)}}$	$\frac{\ln(\frac{d\alpha}{dt})_r - \ln(\frac{d\alpha}{dt})_r}{\ln\frac{f(\alpha_r)}{f(\alpha_i)}}$	$-\frac{E_a}{R}$	z funkcją modelową
Kissinger	dla kilku β	$\frac{1}{T_m}$	$\ln(\frac{\beta}{T_m^2})$ lub $\ln\beta$	$-\frac{E_s}{R}$	bez funkcji modelowej
Friedman	dla kilku β	$\frac{1}{T}$	$\ln(\frac{d\alpha}{dt})_i$ dla α_i	$-\frac{E_a}{R}$	bez funkcji modelowej
Ozawa-Flynn- Wall	dla kilku β	$\frac{1}{T_i}$	$\ln \beta$ dla α_i	$\frac{1,052E_a}{R}$	bez funkcji modelowej
Vyazovkin	dla kilku β	$\left \frac{1}{T_i} \right $	$-\ln t_i$ dla α_i	$-\frac{E_a}{R}$	bez funkcji modelowej

Metody dopasowania równania kinetycznego do danych doświadczalnych

 β - szybkość ogrzewania

Główne nierozwiązane problemy TKA, które doprowadziły do kryzysu w środowisku naukowym, zestawiono w tabl. 24.

Jako problemy natury fizykalnej należy tu traktować zmienne wpływy procesów transportu ciepła i masy w trakcie przebiegu reakcji, wpływ geometrii układu reakcyjnego na przebieg krzywej kinetycznej i zmiany kontroli szybkości z czasem i z temperaturą.

Należy jeszcze dodać, że pomimo wszystko wielu autorów jako szczególnie wartościowe traktuje te opracowania matematyczne, które opierają się na przesłankach fizykalnych i dają dobrą symulację procesów rzeczywistych, np.: [16, 17].

Problemy analizy termokinetycznej TKA wynikające z metody "best fit"

Problem	Znaczenie problemu
współczynnik korelacji r jako	podobnie dobre dopasowanie uzyskuje się dla kilku różnych
miara dopasowania danych	modeli kinetycznych,
doświadczalnych do	niektóre zakresy zmienności α wnoszą mniejszy udział do
założonego modelu	"linearyzycji"
$g(\alpha)$ jako właściwy modeł	to samo równanie kinetyczne może opisywać całkowicie
określający kontrolę	odmienne mechanizmy reakcji,
szybkości reakcji	przyjęty mechanizm nie daje wiążących informacji, np. dla
the second the second	dyfuzji, o jakie dyfundujące cząstki chodzi
E _a jako minimum energii	z założenia E _a posiada wartość stałą, co często nie sprawdza
wymaganej, żeby substraty	się w zastosowaniu do danych doświadczalnych,
uzyskały aktywność potrze-	$E_a=f(\alpha)$ świadczy o niewłaściwym doborze modelu lub o
bną dla przejścia w produkty	złożonej kontroli szybkości
graficzne porównanie	konieczne jest porównanie zarówno w układzie
punktów doświadczalnych z	współrzędnych, w których funkcja modelowa sprowadza się
modelem	do linii prostej, jak i w układzie współrzędnych α -t lub α -T
badania uzupełniające	hipoteza uzyskana w oparciu o kinetykę formalną wymaga
arthur along a property	weryfikacji na drodze doświadczalnej, przy wykorzystaniu
deresting whether a proving the	technik mikroskopowych, spektroskopowych itp.

Nie można także pominąć różnych grup opracowań kinetycznych, nierzadko szeroko rozpowszechnionych wykorzystujących równanie pierwszego rzędu, a dotyczących specjalnych obszarów badań, np.: procesów spalania [18], reakcji w roztworach [19]. W tym pierwszym przypadku równanie kinetyczne zawiera zwyczajowo jako funkcję stopnia przemiany równanie pierwszego rzędu $f(\alpha)=(1-\alpha)$, oraz człony Tⁿ (gdzie T –temperatura) i pi^N (gdzie p_i – ciśnienie cząstkowe składnika i) – co w sumie prowadzi do zadowalającego dopasowania równania do danych doświadczalnych [20].

Emanuel i Knorre [21] sugerują, że niecelowe jest wykorzystywanie badań politermicznych dla wyznaczania parametrów kinetycznych, bo badania w zmiennej temperaturze wywołują zmianę własności fizykochemicznych układu reagującego i zmiany rodzaju procesów transportu ciepła i masy. Szybkość reakcji chemicznej przebiegającej w zmiennej temperaturze jest więc wypadkową wielu procesów zachodzących w badanym układzie. Wcale to nie musi znaczyć, że badania w stałej temperaturze pozwalają na jednoznaczne wyznaczenie mechanizmu i parametrów kinetycznych. Także w stałej temperaturze z czasem może mieć miejsce zmiana mechanizmu i parametrów kinetycznych.

Jeżeli taka zmiana nie występuje, to dla wyników badań izotermicznych istnieje możliwość rozróżniania modeli kinetycznych i wyboru najlepszego modelu w oparciu o analizę danych doświadczalnych w układzie współrzędnych $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$, dla T=const [22]. Ten zaproponowany przez autora sposób analizy kształtu krzywych kinetycznych stanowi propozycję, która może być przydatna w analizie termicznej.

Analiza rozróżnialności modeli kinetycznych w warunkach izotermicznych doprowadziła do wniosku, że w zależności od rodzaju kontroli szybkości reakcji chemicznej w stałej temperaturze przebieg krzywych kinetycznych w układzie współrzędnych szybkość reakcji – stopień przereagowania jest szczególnie charakterystyczny.





Fig. 87. Reaction rate - conversion curves for various reaction rate controll at T=const

Dla kontroli przez reakcję chemiczną na granicy faz jest to krzywa malejąca wypukła ku górze, dla kontroli przez dyfuzję jest to krzywa malejąca wypukła ku dołowi, a dla kontroli przez zarodkowanie jest to krzywa początkowo rosnąca, posiadająca maksimum, a następnie malejąca [22] - rys.87.

W bogatej literaturze dotyczącej TKA znane są przykłady badania kształtu krzywych kinetycznych w układzie współrzędnych α -t [14] czy też α -t_{0.5} i d α /dt-t_{0.5} [23]. Wymienione przebiegi charakteryzują się brakiem rozróżnialności.

W zasadzie trudno jest wskazać reakcje z udziałem fazy stałej, które mają ustaloną kontrolę szybkości reakcji w czasie i przy zmianie temperatury. Z tego powodu ważne staje się rozpoznanie, jakie parametry mają wpływ na jej przebieg. Do czynników chemicznych decydujących o mechanizmie przebiegu reakcji, a nie uwzględnianych w opracowaniach kinetycznych, należy zaliczyć tzw. "biografię" substratów, czy też możliwość uzyskiwania określonych produktów w zależności od temperatury i geometrii układu. Takie parametry wpływające na możliwości zmiany kontroli i złożoność procesu są zdecydowanie ważniejsze od prób dopasowania szeregu modeli. Zwłaszcza że w zależności od warunków prowadzenia reakcji heterogenicznej może ona przebiegać różnymi drogami i że w miarę jej przebiegu znaczenie procesów transportu ciepła i masy zmienia się.

W tym kontekście jako szczególnie cenne jest formalne testowanie, jak zmienia się wyznaczona pozorna energia aktywacji ze stopniem przereagowania. Jeżeli taki fakt doświadczalny ma miejsce, to wskazuje to na zmianę mechanizmu lub na złożoną kontrolę szybkości reakcji. Do reakcji złożonych nie można już zastosować metod linearyzacji i dopasowanie równań kinetycznych może się odbywać tylko metodami nieliniowymi. Metoda Thermokinetics Opfermanna [24] oparta na wieloparametrycznej regresji nieliniowej (multivariante nichtlineare Regression) stwarza możliwości opracowań kinetycznych i symulacji dowolnych złożonych układów.

Program Thermokinetic firmy NETZSCH pozwala na rozwiązanie układu równań różniczkowych, obejmujących równania kinetyczne na szybkość reakcji, i równania bilansu masy w układzie. Równania kinetyczne na szybkość reakcji stanowią funkcje temperatury i stopnia przereagowania. W przypadku występowania sekwencji reakcji następczych i równoległych stopień przereagowania w danym równaniu odnosi się do określonego uczestnika reakcji. Mierzony stopień przereagowania – "partial of event" jest związany poprzez równania bilansu masy ze stopniem przereagowania poszczególnych uczestników reakcji. (Szczegóły – Mathematische Deteils – można znaleźć w załączniku do programu Thermokinetic Analysis Multiple Scan, NETZSCH-Geratebau GmbH). Metoda ta gwarantuje bardzo dokładny opis formalny kinetyki reakcji, daje informacje o złożonym jej przebiegu i pozwala na postawienie hipotezy co do etapów elementarnych. Takie wyniki zmuszają do ich weryfikacji w oparciu o inne dostępne metody badań. Nie pozwala to jednak na pozbycie się wszystkich wątpliwości natury kinetycznej, a w przypadku uzyskiwania np. bardzo dużych wartości pozornej energii aktywacji stawia niewątpliwe wyzwanie dla ich interpretacji.

Uzmiennianie parametru E_a energii aktywacji od stopnia przereagowania wykorzystuje się w metodzie Vyazovkina [25]. Pozwala ona na wyznaczanie parametrów kinetycznych bez znajomości modelu kinetycznego ("model-free").

Dla uzupełnienia można dodać, że od niedawna dostępne są na rynku dalsze programy do analizy danych kinetycznych pozwalających na modelowanie i symulację (CISP Themal Safety Software - Texas USA i AKTS-TA-Software - AKTS AG Szwajcaria).

7.2. Reakcja perytektyczna rozkładu YBa₂Cu₃O_{7.δ}

Jedną z cech charakterystycznych kupratów jest to, że podlegają rozkładowi termicznemu zgodnie z reakcja perytektyczną. Z fazy stałej kupratu tworzy się mieszanina fazy stałej i ciekłej, przy czym reakcji tej towarzyszy dodatkowo wydzielanie się tlenu. Dla YBa₂Cu₃O_{7.8} reakcja ta ma następujący przebieg:

$$2YBa_2Cu_3O_{7,\delta} \rightarrow Y_2BaCuO_5 + \{3BaO+y/2Cu_2O+(5-y)CuO\} + (2-4\delta+y)/4O_2 \quad (XXIV)$$

Tworząca się faza stała $Y_2BaCuO_5 z$ uwagi na swą barwę nazywa się "fazą zieloną". W przypadku NdBa₂Cu₃O_{7 δ} tworzy się natomiast faza brązowa Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀. Wyliczona z ubytku masy wartość y znajdowała się w przedziale 3,3 i 3,8. Odpowiada to stosunkowi molowemu Cu₂O do CuO w cieczy L={3BaO+y/2Cu₂O+(5-y)CuO} rzędu 1. W przeciwień-stwie do tego wyniku w cieczach powstałych z czystego CuO stosunek ten znajdował się w przedziale pomiędzy 2,5 i 3. Wielkość ubytku masy Δm dla różnych preparatów YBCO wyznaczoną w oparciu o krzywą TG i przeliczoną na wielkość δ przedstawiono na rys. 88.



Rys. 88. Skok zmiany masy próbki YBCO towarzyszący reakcji perytektycznej; $\Delta m = 0.869 \pm 0.068 \%$ Fig. 88. Rapid mass change of YBCO during peritectic reaction

W oparciu o przebieg krzywej TG stwierdzono, że towarzysząca reakcji perytektycznej zmiana masy wynosi ok. 0,869±0,068%, czyli ok. 1/3 mola tlenu na mol związku YBa₂Cu₃O_{7-δ}, co można wyrazić też następująco: Wyrażenie w cudzysłowie przedstawia sumaryczny skład fazy skondensowanej [26].

Ponadto, badania rentgenowskie wykazały, że YBa₂Cu₃O_{7.8} do ok. 1000°C zachowuje swoją strukturę krystaliczną. Powyżej tej temperatury, w produktach reakcji perytektycznej, po ich zakrzepnięciu, zidentyfikowano Y₂BaCuO₅ i BaCuO₂.

Na przebieg reakcji perytektycznej, w tym na wartość temperatury rozkładu, obok prężności cząstkowej tlenu [27], ma także wpływ obecność innych faz. Obce fazy, takie jak CuO, BaCuO₂, Y₂BaCuO₅, a także domieszki Ag [28] i inne (np: BaF₂, Bi₂O₃ [29]), obniżają temperaturę reakcji perytektycznej. Jest to spowodowane dodatkowymi reakcjami przebiegającymi z wydzielaniem fazy ciekłej. Reakcja perytektyczna w obecności fazy ciekłej przebiega w niższych temperaturach. Z obniżeniem ciśnienia cząstkowego tlenu reakcja perytektyczna przesuwa się też do niższych temperatur. Po osiągnięciu wartości $pO_2=4*10^{\circ}$ MPa tworzą się jednak inne produkty stałe aniżeli faza 211 [30].

Przebieg krzywych DTA dla różnych kupratów jest podobny - rys. 89. Silny efekt endotermiczny przypomina przy tym efekty towarzyszące procesowi topnienia.



Rys. 89. Krzywe DTA dla kupratów: Bi₂Sr₂CaCu₂O₈₊₅, YBa₂Cu₃O₇₋₅, NdBa₂Cu₃O₇₋₅ i Pb₂Sr₂Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu₃O_x Fig. 89. DTA curves for peritectic reaction of different cuprates

Wielkość przedstawionych efektów cieplnych - proporcjonalna do powierzchni pików DTA - może stanowić podstawę do wyznaczenia kinetyki procesu. Podobnie zresztą jak towarzysząca pikowi zmiana masy – rys. 90.

Przedstawione na rys. 90 wycinki krzywych TG i DTA dotyczą zakresu temperaturowego, w którym przebiega reakcja perytektyczna. Biorąc pod uwagę część powierzchni piku DTA w stosunku do całej jego powierzchni lub chwilowy ubytek masy w stosunku do końcowej jego wartości, można wyliczać chwilowy stopień przereagowania.

(XXV)

O ile dla YBCO wyznaczenie zakresu przebiegu reakcji perytektycznej jest zarówno na podstawie krzywej TG, jak i DTA jednoznaczne, to dla BSCCO z uwagi na parowanie związków bizmutu powyżej 900°C jest dyskusyjne. W tej sytuacji przyjęto dla BSCCO, że reakcja kończy się, gdy na krzywych TG i DTA wystąpił wyraźny przystanek - ok. 942°C (dla szybkości ogrzewania 10 K/min).



Rys. 90a. Krzywe DTA i TG dla reakcji perytektycznej YBCO

Fig. 90a.TG and DTA curves of YBCO peritectic reaction Fig. 90b. TG and DTA curves of BSCCO peritectic



Rys. 90b. Krzywe DTA i TG dla reakcji perytektycznej BSCCO

ig. 90b. TG and DTA curves of BSCCO peritection reaction

Opis kinetyczny

Analizę kinetyczną reakcji topnienia perytektycznego wykonano w oparciu o pomiary termograwimetryczne bardzo czystego preparatu przy różnych szybkościach ogrzewania.

Wzięto pod uwagę zarówno krzywą TG - skokową zmianę masy towarzyszącą reakcji, jak i krzywą DTA - pik reakcji endotermicznej [31]. Uzyskane krzywe kinetyczne przedstawiono w tabl.25. Krzywe TG i DTA dla reakcji rozkładu perytektycznego YBa₂Cu₃O_{7.8} uzyskane przy szybkościach ogrzewania 1, 2,5, 5, 10 i 20 K/min wskazują, że wystąpił bardzo wyraźny wpływ szybkości ogrzewania na przebieg reakcji topnienia perytektycznego.

Tablica 25



Krzywe TG i DTA dla reakcji perytektycznej YBCO oraz na ich podstawie wyznaczone krzywe stopnia przereagowania

Jest to szczególnie widoczne na obliczonych na ich podstawie zależnościach kinetycznych zarówno w układzie współrzędnych: stopień przereagowania α - temperatura. jak i pochodna temperaturowa d α /dT – stopień przereagowania α . Pochodna temperaturowa pomnożona przez szybkość ogrzewania odpowiada szybkości reakcji.

Ze wzrostem szybkości ogrzewania krzywe stopień przereagowania - temperatura przesuwają się do zakresu wyższych temperatur. Wynika to z jednej strony z występujących różnic temperatury w warunkach dynamicznych, a z drugiej strony z własności materiału. Dodatkowo można też zauważyć różnice pomiędzy krzywymi kinetycznymi uzyskanymi z danych TG i z danych DTA. Dla najmniejszej szybkości ogrzewania obie krzywe α-T (uzyskane z TG i z DTA) pokrywają się. Przy wzroście szybkości ogrzewania krzywa α-T uzyskana w oparciu o DTA zostaje przesunięta w kierunku wyższych temperatur w porównaniu z odpowiadającą jej krzywą uzyskaną z danych TG. Można mówić o opóźnieniu sygnału DTA w stosunku do TG.

Z porównania położenia punktu początkowego (onset) i punktu szczytowego (pik) dla krzywych DTA i DTG wynika, że szybkość ogrzewania praktycznie nie wpływa na temperaturę punktu początkowego krzywych, podczas gdy temperatura piku zmienia się. Zależności te mają bezpośredni związek z nieznanym mechanizmem procesu.

Analizę kinetyczną wykonano najpierw w oparciu o równanie Kissingera, ujmującego związek pomiędzy szybkością ogrzewania i temperaturą piku na krzywych DTG i DTA. Wyliczone wartości pozornej energii aktywacji dla reakcji rozkładu perytektycznego YBCO wynosiły odpowiednio 2150,81 \pm 225,55 i 2215,25 \pm 257,02 kJ/mol. Tak wysokie wartości parametru E_a dla YBCO korespondują z wartościami uzyskanymi dla CuO – 596,44 kJ/mol i dla BSCCO – 1920,21 kJ/mol (oba na podstawie krzywych DTA). Dla rozkładu perytektycznego BSCCO (warunki politermiczne) podaje się wartość 3940 kJ/mol [32].

Tablica 26

Temperatury charakterystyczne pików DTA i DTG

Szybkość ogrzewania	Pik DTA, °C	Pik DTG, °C
1	1012,4-1023,4-1037	999,6-1021,8-1039,7
2,5	1013,3-1026,7-1042	1001,4-1025,2-1041,9
5	1012,5-1030,0-1050	1005,6-1027,5-1049,1
10	1014,1-1035,5-1065	1005,2-1030,5-1058,8
20	1015,6-1041,7-1077	1002,4-1033,5-1062,7

Przydatność wyznaczonego w oparciu o metodę Kissingera parametru E_a wiąże się z poszukiwaniem prawdziwej wartości energii aktywacji związanej z mechanizmem reakcji. W celu stwierdzenia, czy chodzi o kontrolę szybkości przez pojedynczy proces, czy też występuje kontrola złożona, zbadano, czy wyznaczony parametr E_a zmieniał się przy zmianie innych wielkości kinetycznych.

W następnym kroku analizy kinetycznej wykorzystano do tego równanie Friedmana i równanie Ozawy-Flynna-Walla – tabl.27. Pozwalają one stwierdzić, czy pozorna energia aktywacji jest zależna od wartości stopnia przereagowania.

Wyliczona wartość E_a zmieniała się silnie z wartością α , przy czym zależności te są różne dla danych TG i DTA. Analiza kinetyczna wykonana przy wykorzystaniu danych DTA prowadziła do wniosku, że dla wartości α powyżej 0,2 wartość parametru E_a jest w przybliżeniu stała, choć zmienia się w zakresie 1636 i 2899 kJ/mol (średnio 1955±553 kJ/mol).

Natomiast dla danych TG parametr E_a silniej zmieniał się ze stopniem przereagowania i leżał w zakresie 1825 i 4821 kJ/mol (średnio 2907±918 kJ/mol).

Wyższe wartości pozornej energii aktywacji E_a i silniejsze jej uzmiennienie dla danych TG w porównaniu z danymi DTA mogą mieć związek z różnymi składowymi wpływającymi na mierzone wielkości kinetyczne.

Wszystko to prowadzi do wniosku, że reakcja rozkładu perytektycznego YBCO jest procesem niejednoetapowym i jej szybkość ma złożoną kontrolę.

Z tego powodu używanie metod liniowych (dotyczących jednostopniowej reakcji) nie jest uzasadnione. Rozważono więc możliwość przebiegu kompleksowej złożonej reakcji, a do obliczeń wykorzystano metodę MuliScan (Netzsch) [33].

Tablica 27



Jako prawdopodobny zaproponowano hipotetycznie następujący model reakcji perytektycznej:

Szybkość ubytku masy TG zależy od procesu topnienia YBCO i wydzielania się tlenu z powstałej fazy ciekłej

 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} \rightarrow ciekły ,, YBaCu_3O_{7-\tau}^{"} \rightarrow ciecz \{3BaO+y/2Cu_2O+(5-y)CuO\}$

stały Y2BaCuO5

(XXVI)

Obie ciecze: hipotetyczna "YBaCu₃O_{7-τ}" i rzeczywista { $3BaO+y/2Cu_2O+(5-y)CuO$ }w różny sposób tracą tlen: pierwsza skokowo, a druga w sposób ciągły. Być może, że również tworzenie się fazy stałej Y₂BaCuO₅ jest związane z odszczepianiem się tlenu.

Do analizy kinetycznej danych TG zaproponowano model reakcji następczych w kombinacji z reakcją równoległą.



Symulacja wykonana dla takiego modelu przy pomocy programu MultipleScan (Thermokinetic) prowadziła do zadowalającego dopasowania wartości wyliczonych – linie do danych doświadczalnych – punkty (rys. 91). Dla szybkości ogrzewania powyżej 5 K/min występowała jednak pewna rozbieżność pomiędzy obliczeniami a doświadczeniem w początkowym okresie reakcji perytektycznej. Występujący w takim przypadku wyższy gradient temperatury prowadził na początku reakcji do wyższych wartości ubytku masy, aniżeli wynikało to z przyjętego modelu (względy materiałowe).



Rys. 91. Wyniki dopasowania modeli do danych doświadczalnych TG przy użyciu regresji nieliniowej programu MultipleScan

Fig. 91. Model fitting to experimental TG curves by MultipleScan software

Szybkość poboru ciepla (efekt DTA) obejmuje część związaną z topnieniem oraz część związaną z tworzeniem się produktów reakcji

 $\begin{array}{l} YBa_2Cu_3O_{7-\delta} \rightarrow ciekły,, YBaCu_3O_{7-\tau}^{"} \rightarrow ciecz \left\{ 3BaO+y/2Cu_2O+(5-y)CuO \right\} \\ + faza stała Y_2BaCuO_5 \end{array}$

(XXVII)

Do analizy kinetycznej posłużono się w tym przypadku modelem reakcji następczych

A ----- A1 ----- B ----- F1 ----- C

Wykorzystując program Kinetics2 Firmy Netzsch, uzyskano zadowalająco dokładne dopasowanie danych doświadczalnych do proponowanych modeli - rys. 92.

> N E T Z S C H THERMOKINETIC ANALYSIS MultipleScan NON-LINEAR REGRESSION

Model: d-dim.Avrami-Erofeev A -----> B -----> C f: 1st order

E1= 3754,11 kJ/mol, lgA1= 149,75 1/s E2= 1556,29 kJ/mol, lgA2= 60,62 1/s



Rys.92. Wyniki dopasowania modeli do danych doświadczalnych DTA przy użyciu regresji nieliniowej programu MultipleScan

Fig. 92. Model fitting to experimental DTA curves by MultipleScan software

W tym przypadku odstępstwa pomiędzy modelem a doświadczeniem obserwowano dla niskich szybkości ogrzewania. Mogło to być związane z ograniczoną możliwością rejestracji pików DTA przy małych szybkościach ogrzewania (względy aparaturowe).

Wykorzystanie wyliczonych parametrów A i E_a (rys. 91 i 92) jest możliwe jedynie z użyciem programu MultipleScan (Thermokinetics). Na tej drodze można dokładnie opisać, odtworzyć i zamodelować doświadczalnie określone przebiegi krzywej TG i piku DTA. W praktyce największa korzyść występuje w przypadku potrzeby przewidywania przebiegu krzywych kinetycznych poza zakresem badań.

Interpretacja

Przedstawione powyżej doświadczalnie uzyskane wielkości kinetyczne i dopasowane do nich krzywe wyliczone z odpowiednich równań stanowią efekt podejścia kinetyki formalnej. Ponieważ jednak w tym formalnym matematycznym podejściu wykorzystano ogólne zależności kinetyczne oraz modele wyprowadzone dla określonej kontroli szybkości reakcji

122

chemicznej, podjęto próby interpretacji fizykalnej zależności kinetycznych. Punktem wyjścia jest założenie, że reakcja rozkładu perytektycznego przebiega przez etapy następcze.

W bogatej literaturze przedmiotu można znaleźć prace wskazujące na występowanie dla reakcji perytektycznej YBCO produktów pośrednich (BaCuO₂), kilku produktów stałych (Y_2BaCuO_5 i YBa₃Cu₄O_x), jak również dwóch faz ciekłych – co przedyskutowano w [32].

Skutek przebiegu reakcji perytektycznej w postaci ubytku masy zawierał jeszcze dodatkowo etap równoległy. Z obliczeń wynika, że chodzi tu o etap zarodkowania i etapy reakcji na granicy faz.

Znane dotychczas wyniki badań [33, 34] wskazują, że procesy zarodkowania i dyfuzji w fazie ciekłej mogą kontrolować szybkość reakcji rozkładu perytektycznego. Wzrost kryształów 211 tworzących się w wyniku reakcji perytektycznej ma kontrolę dyfuzyjną.

Wykonane obliczenia nie pozwoliły jeszcze na potwierdzenie takiej hipotezy. Wykazano, że użycie modeli dyfuzyjnych nie daje zadowałającej dokładności opisu krzywych kinetycznych.

Z prac eksperymentalnych dostępnych w literaturze wynika wyraźny wpływ szybkości ogrzewania na topnienie perytektyczne. Dla większych szybkości ogrzewania tworzą się początkowo małe cząstki fazy stałej 211 (fazy zielonej), które jednak rosną szybciej aniżeli przy niższych szybkościach ogrzewania [35, 36]. W miarę przebiegu topnienia perytektycznego następuje zmiana kształtu cząstek fazy zielonej. Na początku procesu są one nieregularne, a z czasem wykształcają się do postaci regularnych belkowatych prostopadłościanów [37]. Na rys. 93 przedstawiono fotografię zamrożonej mieszaniny powstałej w wyniku przebiegu reakcji perytektycznej YBCO. Zdjęcia te wykonano po zamrożeniu próbek ogrzewanych uprzednio do 1030°C przez 30 min. Słupkowate kryształy stałej fazy Y₂BaCuO₅ znajdują się w cieczy {3BaO+y/2Cu₂O+(5-y)CuO}.

Biorąc pod uwagę, że kryształy stałej fazy Y_2BaCuO_5 rosną z czasem [34, 35], to musi zachodzić transport masy od ulegającej rozkładowi fazy $YBa_2Cu_3O_{7.\delta}$ do wzrastającej fazy Y_2BaCuO_5 . Jest to dyfuzja itru poprzez fazę ciekłą [35].



Rys. 93. Zamrożona faza ciekła wraz ze słupkowatymi kryształami fazy zielonej (B) Fig. 93. SEM image of quenched peritectic mixture with green phase (B)

Dodatkową ważną informacją jest fakt, że ciecze typu {3BaO+y/2Cu₂O+(5-y)CuO} źle rozpuszczają w sobie związki itru [39, 40]. Kupraty należą do substancji o stosunkowo niskiej przewodności cieplnej i z tej przyczyny w procesie topnienia występuje zjawisko przegrzania materiału [41]. Z tego też powodu dalszymi parametrami wpływającymi na "kinetykę topnienia YBCO" mogą być wielkość cząstek proszku i stopień sprasowania próbki [42].

7.3. Odwrotna reakcja perytektyczna YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Dla realizacji ważnego procesu technologicznego przy wytwarzaniu wyrobów z materiałów nadprzewodnikowych - szczególnie spiekania z udziałem fazy ciekłej, znanego jako proces MTG (melt texturing growth) może być potrzebna znajomość kinetyki tej reakcji. Chodzi tu szczególnie o przebieg odwrotnej reakcji perytektycznej (peritectic transformation [43]), która leży u podstaw realizacji procesu MTG. Za pomocą badań termograwimetrycznych można stwierdzić, w jakich warunkach i jak dalece reakcja rozkładu perytektycznego YBCO może być odwracalna – rys. 94.





Fig. 94. TG curve for heating (10 K/min) and cooling (10 and 1 K/min) of YBCO sample

Krzywa TG nie powróciła do punktu wyjścia – co oznacza, że nie udaje się w badanych warunkach dla typowego preparatu osiągnąć odwracalności reakcji. O podobnym zachowaniu się kupratów doniesiono już [44]. Jako szczególną własność badanych materiałów należy wskazać nieco wyższe położenie krzywych TG dla szybszego chłodzenia w porównaniu z powolniejszym jego przebiegiem.

Podczas ochładzania mieszaniny powstałej w wyniku reakcji perytektycznej, tzn. fazy stałej 211 i fazy ciekłej L ma miejsce krystalizacja i tworzenie się nowej fazy stałej. Dla stwierdzenia, jakie fazy tworzą się przy ochładzaniu mieszaniny 211+L w powietrzu, informacji dostarcza rentgenowska analiza fazowa (rys. 95).

Próbki YBCO ogrzane powyżej temperatury rozkładu perytektycznego wytrzymywano następnie w stałej temperaturze i gwałtownie ochładzano. Na rentgenogramach można znaleźć refleksy od fazy 211 oraz w zależności od temperatury obróbki także fazy 011 oraz 123 – rys. 95.

Takie wyniki analizy rentgenowskiej wskazują, że obróbka cieplna próbek YBCO po reakcji rozkładu perytektycznego w temperaturze 1020°C w temperaturach 970, 920 i 880°C nie prowadzi do materiału wyjściowego (spektrum na dole rys. 95).

124



Rys. 95. Rentgenowska analiza fazowa próbek YBCO ogrzanych do 1050°C, a następnie wygrzewanych przy danej temperaturze

Fig. 95. X-ray analysis for YBCO sample after heating up to 1050°C and heat-treated at various temperatures

Badania termograwimetryczne odwrotnej reakcji perytektycznej prowadzono w ten sposób, że próbki YBa₂Cu₃O_{7-δ} (czystość typowa dla kupnych preparatów) ogrzewano z szybkością 10 K/min do wybranej temperatury 1050 albo 1000°C (dwie serie), wytrzymywano w tej temperaturze 5 min, a następnie schładzano z różną szybkością.

Jako szczególną własność stopionej substancji należy podkreślić jej zdolność do przechładzania. W zależności od maksymalnej temperatury ogrzewania dla preparatu zawierającego małe ilości (ok. kilku %) faz pobocznych uzyskiwano jeden lub kilka efektów związanych z krystalizacją – tabl.28.

Tablica 28



Krzywe DTA uzyskane przy chłodzeniu mieszaniny po rozkładzie perytektycznym (szybkość chłodzenia 1, 2,5, 5, 10 i 20 K/min)

Na podstawie krzywych DTA można stwierdzić, że w zależności od temperatury wytrzymywania mieszaniny po rozkładzie perytektycznym, podczas jej chłodzenia, inaczej przebiegała krystalizacja z fazy ciekłej. Piki DTA uzyskane przy chłodzeniu od 1000°C mają początek (onset) przy ok. 900°C (pomiędzy 897 i 914°C w zależności od szybkości chłodzenia) i są pikami złożonymi, prawdopodobnie dwóch efektów – związanych z krystalizacją dwóch różnych faz. Z kolei, dla mieszaniny ochładzanej od temperatury 1050°C efekty egzotermiczne występują w trzech zakresach temperatur. pierwszy przy ok. 960°C, drugi przy ok. 874°C i trzeci przy ok. 815°C.

Z powodu złożonego charakteru pików DTA trudno jest je wykorzystać do wyliczania z nich wartości stopnia przereagowania.

O złożoność procesu krzepnięcia mieszaniny perytektycznej można się także przekonać w oparciu o przebiegi krzywych TG, które otrzymano przez ogrzanie preparatu YBCO do temperatury 1000°C lub 1050°C (punkt węzłowy krzywych), z następnym ich chłodzeniem przy wybranej szybkości (tabł. 29).

Jako szczególnie charakterystyczne zjawisko można wskazać zdecydowanie różny wpływ szybkości chłodzenia na zmianę masy towarzyszącą krzepnięciu obu mieszanin. Dla mieszaniny powstałej do 1000°C przy chłodzeniu obserwowano wzrastający przyrost masy wraz z szybkością chłodzenia. Natomiast dla mieszaniny utworzonej w wyższej temperaturze niż 1050°C największe wartości przyrostu masy wystąpiły dla najmniejszych szybkości chłodzenia.

Tablica 29





Opis kinetyczny

Pierwsza część analizy kinetycznej procesu krystalizacji mieszaniny perytektycznej dotyczy mieszaniny uzyskanej w temperaturze 1000°C.

Biorąc pod uwagę krzywe TG (przesunięte do wspólnego punktu bazowego przy 940°C) uzyskane przy chłodzeniu od temperatury 1000°C, podjęto próbę opisu dla odwrotnej reakcji perytektycznej YBCO. Krzywe TG i DTG uzyskane w tym przypadku mają dość osobliwy przebieg – rys. 96. W zależności od szybkości chłodzenia próbki osiągają różne wartości przyrostu masy. Przyrost ten jest tym większy, im wyższa jest szybkość chłodzenia, tzn. że ze wzrostem szybkości ochładzania uzyskano nie tylko większe piki DTG, ale i wyższe wartości skoku TG. Stwierdzono przy tym, że zakres temperatur wystąpienia efektu utleniania towarzyszącemu krystalizacji z fazy ciekłej był tym większy, im wyższa była szybkość chłodzenia: 102 K dla 20 K/min i 37 K dla 1 K/min.









Fig. 96b. DTG curves for solidification of mixture from 1000°C

Ochładzając powoli mieszaninę po stopieniu, tzn. gdy przebywała ona stosunkowo długo w wysokich temperaturach, uzyskiwano wyraźnie mniejsze utlenienie aniżeli przy szybkim ochładzaniu. Wykluczono przy tym wpływ efektu wyporu, który dla chłodzenia w badanym zakresie temperatur wynosił 0,005 % dla 1 K/min i 0,02 % dla 20 K/min. Podobnie jak na krzywych DTA (tabl. 26) także krzywe DTG wskazują na złożony przebieg procesu. Piki DTG są złożone z co najmniej dwóch pików. Jest to więc proces obejmujący co najmniej dwa etapy - krystalizacja co najmniej dwóch faz z poborem tlenu.

Krzywe TG (sprowadzone do stałego poziomu w punkcie początkowym pików DTG) wzrastają przy chłodzeniu, aż w punkcie maksimum szybkości pokrywają się (rys. 96a). Następnie przyrost masy był zdecydowanie powolniejszy, a po przekroczeniu temperatur końca piku DTG bardzo słaby i prawie stały (niewiele szybszy dla wyższych temperatur). Przebieg krzywych wskazuje, że utlenianie przebiegało najpierw w fazie ciekłej, tuż przed rozpoczęciem krystalizacji, szczególnie szybko podczas jej przebiegu oraz stosunkowo wolno po jej zakończeniu, już w fazie stałej. Ta prawie stała szybkość utleniania w fazie stałej niewiele zwiększa się z szybkością chłodzenia.

DTA DTG E .4kJ/mol>: 1721.51 1175.57 1416.51 1.2 0.8 0,8 4 2 0 0.4 0.4 0 0 0,884 0.872 0,875 0,878 0.866 0,878 0.863 0.869 0,872 0.866 1000/7 1000/T

W oparciu o metodę Kissingera oszacowano wartość pozornej energii aktywacji dla krystalizacji mieszaniny uzyskanej w temperaturze 1000°C - rys. 97.

Rys. 97. Zależność Kissingera dla chłodzenia mieszaniny na podstawie pików DTA i DTG Fig. 97. Kissinger plot for solidification process

127

Dla mieszaniny chłodzonej od temperatury 1000°C uzyskano wartość parametru E_a wynoszącą 1418 kJ/mol (z DTA) i 1721 kJ/mol (z DTG). Dla innych preparatów YBCO ogrzanych do temperatury 1000°C uzyskiwano z pików DTA wartości E_a w przedziale od 1350 do 1690 kJ/mol, przy czym pik DTA był zwykle położony pomiędzy 860 i 930°C. Najwyższe wartości E_a uzyskiwano dla próbek YBCO zawierających dodatek platyny (1-2% Pt). W obszarze występowania piku DTA miał miejsce skokowy przyrost masy.

Dla mieszaniny schładzanej od 1000°C intensywne utlenianie występowało pomiędzy 920 i 838°C - na podstawie DTG, co odpowiada występowaniu piku DTA - 914 i 833°C.

Rys. 98a. Krzywe TG i DTA dla chłodzenia mieszaniny perytektycznej od 1000°C Rys. 98b. Krzywe TG i DTA dla chłodzenia mieszaniny perytektycznej od 1050°C

Fig. 98a. TG and DTA curves for cooling of peritectic Fi mixture from 1000°C



Obliczając na podstawie krzywych TG (rys. 96a) stopień przereagowania jako chwilową zmianę masy odniesioną do wielkości maksymalnej (0,86%), uzyskano krzywe kinetyczne α - T rosnące przy opadającej temperaturze – rys. 99a.







Z kolei, w układzie współrzędnych szybkość przereagowania - stopień przereagowania (rys. 97b) występuje brak symetrii krzywych oraz szczególnie charakterystyczna stała szybkość przed i po zakrzepnięciu.

Natomiast korzystając z metody Vyazovkina zbadano, jak zmienia się wartość tego parametru ze stopniem przereagowania – rys.100. Z analizy kinetycznej metodą Vyazovkina wynika, że wartość energii aktywacji wyznaczona za pomocą metody Kissingera ma cechy wartości średniej. Zmienia się ona dość silnie wraz ze stopniem przereagowania. Wskazuje to jednoznacznie, że krzepnięcie mieszaniny 211+L i tworzenie się przy tym fazy 123 jest procesem złożonym.



Rys. 100. Zmienność parametru E_a ze stopniem przereagowania dla chłodzenia mieszaniny perytektycznej Fig. 100. Variation of parent activation energy versus conversion for cooling of peritectic mixture

W drugiej części analizy kinetycznej przeanalizowano proces krystalizacji mieszaniny perytektycznej uzyskanej w temperaturze 1050°C.

Mieszanina powstała przez ogrzanie do 1050°C, w wyniku chłodzenia, wykazywała na krzywej DTA (rys. 98b) trzy wyraźne piki: pierwszy przy ok. 960°C (pomiędzy 979 i 842°C), drugi przy ok. 874°C i trzeci przy ok. 815°C (pomiędzy 825 i 890°C). Tylko niektórym pikom towarzyszył skokowy przyrost masy (szybkie utlenianie), tzn. że nie wszystkie etapy krystalizacji pobierają tlen z otoczenia, a jedynie w obszarze występowania pierwszych dwóch pików DTA. Złożone efekty DTA w zasadzie nie nadają się do poszerzonej analizy kinetycznej. W tej sytuacji do obróbki kinetycznej wyników uzyskanych dla chłodzenia mieszaniny uzyskanej przy 1050°C zastosowano tylko metodę Kissingera.

W oparciu o zmianę położenia trzech pików DTA (tabl. 27, góra z prawej) uzyskano wartości E_a równe 1747 kJ/mol dla pierwszego piku (onset ok. 960°C) i 2481 kJ/mol dla drugiego piku (onset ok. 880°C). Dla trzeciego piku DTA oszacowano, że E_a jest bliskie zera, bo temperatura piku jest w przybliżeniu stała i wynosi 809,9 ± 2,9°C.

Powyższe wartości pozornej energii aktywacji są znacznie niższe od wartości wyznaczonych w oparciu o położenie pików DTG (rys. 101). Dla piku DTG odpowiadającemu krystalizacji w pobliżu temperatury 960°C pozorna energia aktywacji wynosiła 3731 kJ/mol, a dla drugiego etapu krystalizacji przy temperaturach ok. 880°C wartość E_a była równa 1742 kJ/mol. Z porównania wyżej oszacowanych wartości parametru E_a wynika, że prawdopodobnie różne etapy składowe były rejestrowane przez krzywe TG i DTA.



Rys. 101. Krzywe DTG dla chłodzenia mieszaniny perytektycznej od temperatury 1050°C oraz oszacowane wartości pozornej energii aktywacji

Fig. 101. DTG curves for cooling process of peritectic mixture from 1050°C and parent activation energy estimation

Wynika z tego, że odwrotna reakcja perytektyczna (przebieg w lewo) przebiega inaczej w zależności od temperatury wytrzymywania mieszaniny perytektycznej, a przede wszystkim w sposób bardziej złożony aniżeli przebiegająca w prawo.

Interpretacja

Mechanizm reakcji perytektycznej YBCO był przedmiotem licznych prac eksperymentalnych [45, 46, 47, 48]. Doprowadziły one do poglądu, że faza YBa₂Cu₃O_{7.6} tworzy się w wyniku zarodkowania homogenicznego z roztworu BaO-CuO_x (ubogiego w itr), a faza Y₂BaCuO₅ stanowi w tym przypadku rezerwuar itru. Znaczy to, że itr z Y₂BaCuO₅ rozpuszcza się w cieczy BaO-CuO_x i zostaje transportowany do powierzchni zarodków YBa₂Cu₃O_{7.6}, które następnie wzrastają. Szybkość krystalizacji YBCO z mieszaniny perytektycznej może być determinowana przez trzy etapy: rozpuszczanie 211 i dyfuzja w fazie ciekłej, dyfuzja w warstwie powierzchniowej i tworzenie kryształów YBCO [49]. W pracy tej stwierdzono, że reakcja na granicy faz: faza ciekła/faza stała YBCO stanowi ok. 80% siły napędowej procesu wzrostu kryształów YBCO.

W praktycznej realizacji procesu MTG odwrotna reakcja perytektyczna nie przebiega całkowicie i cząstki Y_2BaCuO_5 zostają wbudowane w fazę $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (struktura "brick wall"). Spełniają one przy tym pożyteczną rolę tzw. centrów pinnigowych, pozwalających na zakotwiczanie linii pola magnetycznego w ceramice nadprzewodzącej [50].

Uzyskane wyniki badań odwrotnej reakcji perytektycznej wskazują, że w zależności od temperatury ogrzania mieszaniny 211+L inaczej przebiega tworzenie się faz stałych przy chłodzeniu. Jeżeli temperatura mieszaniny jest wyższa aniżeli temperatura topnienia fazy 011, to przy chłodzeniu najpierw krystalizuje ta faza [51]. Prócz tego to proces krzepnięcia mieszaniny 211+L obejmuje reakcję eutektyczną L \rightarrow 123+011, reakcję perytektyczną L+211 \rightarrow 123 i drugą reakcję perytektyczną L \rightarrow 001+011+123. Pozwala to domniemywać, że krzywe kinetyczne przedstawione na rys. 99 dotyczą przebiegu reakcji następczych i równoległych. Wyznaczony parametr E_a zmienia się od bardzo dużej wartości, gdy w kontroli szybkości duży jest udział procesów (prawdopodobnie) zarodkowania, do znacznie mniejszej, gdy obok reakcji na granicy faz większy staje się udział procesów transportu - potrzebnych dla wytworzenia niskotopliwej eutektyki potrójnej.

Przedstawione badania dostarczają jeszcze informacji, że krzepnięcie mieszaniny 211+L jest związane z przyrostem masy. Przyrost masy jest spowodowany głównie przejściem miedzi na wyższy stopień utlenienia. Przebiegi krzywej TG dla mieszaniny utworzonej w temperaturze 1000°C wskazują, że największe przyrosty masy uzyskiwano dla najwyższych

szybkości chłodzenia. Wyższy gradient temperatury i występujące większe przechłodzenie cieczy L prowadzi do warunków, w których więcej tlenu zdążyło się wbudować w tworzące się fazy stałe. Z badań nad wytwarzaniem monokryształów YBCO wynika, że szybkość chłodzenia β w małym stopniu wpływa na gradient temperatury. Wraz ze wzrostem β rośnie za to wyraźnie stopień przechłodzenia [52].

Z kolei, dla mieszaniny perytektycznej powstałej w 1050°C krzywa TG podczas chłodzenia doznawała przyrostu tym większego, im mniejsza była szybkość chłodzenia, tzn. im dłużej trwał proces krystalizacji. Wykrystalizowanie się fazy YBCO z roztworu L wymagało dostarczenia tlenu do układu, a z uzyskanej zależności można wnioskować, że tym więcej fazy YBCO wykrystalizowało, im mniejsza była szybkość chłodzenia. Tym sposobem z mieszaniny perytektycznej wykrystalizowało mniej innych faz.

Generalizując przedstawioną analizę kinetyczną reakcji perytektycznej YBCO, należy podkreślić, że przynosi ona informacje z punktu widzenia kinetyki formalnej i stanowi przyczynek do dalszych badań zmierzających do odkrycia realnego mechanizmu.

Wykorzystanie wyznaczonych przy pomocy programu Thermokinetics parametrów kinetycznych dla przyjętego mechanizmu przebiegu reakcji rozkładu perytektycznego może mieć miejsce jedynie przy użyciu tegoż programu i może polegać na symulacji krzywych TG i przebiegów DTA dla zadanych szybkości ogrzewania lub dla zadanej stałej temperatury, a także dla zadanej masy próbki. Z tego punktu widzenia wartości wyznaczonych parametrów kinetycznych (pozornej energii aktywacji i współczynnika przedeksponencjalnego) nie nadają się do porównywania z wielkościami wyznaczonymi za pomocą innej procedury obliczeniowej.

Przyjmując, że dobre dopasowanie modeli do danych doświadczalnych odpowiada mechanizmowi przebiegu reakcji rozkładu perytektycznego w warunkach politermicznych, można stwierdzić, że procesy zarodkowania i reakcji na granicy faz decydują o przebiegu reakcji perytektycznej zarówno dla rozkładu, jak i dla tworzenia się YBCO. W związku z tym liczba centrów zarodkowania oraz odpowiednia temperatura są parametrami szczególnie ważnymi dla optymalnej realizacji technologii teksturowania YBCO.

Literatura do rozdz. 7

- 1. J. Sestak, V. Satava, W.W. Wendlandt, Therm. Acta 7 (1973) 333-556.
- 2. S. Vyazovkin, N. Shirazzuoli, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 882-888.
- H.-J. Flammersheim, Homogenkinetik und Bedeutung der Begriffe Aktivierungsenergie, Präexponentialfaktor und Reaktionsordnung, Univ. Jena, 1995.
- 4. H.-J. Flammersheim, J. Opfermann, Therm. Acta 337 (1999) 141-148.
- 5. A. Fevre, M. Murat, J. Therm. Anal. 7 (1975) 429-462.
- 6. L. Stoch, J. Therm. Anal. 48 (1997) 121-133.
- 5. X. Gao, D. Chen, D. Dollimore, Therm. Acta 223 (1993) 75-82.
- 6. J.M. Criado, J. Morales, V. Rives, J. Therm. Anal. 14 (1978) 221-228.
- 7. V.A.Sipachev, I.V. Arkhangelskii, J. Therm. Anal. 38 (1992) 1283-1291.
- 8. A. K. Gawley, M.E. Brown, Therm. Acta 270 (1995) 1-25.
- 9. A. Mianowski, T. Radko, Therm. Acta. 247 (1994) 389-405.
- 10. N. Koga, Therm. Acta. 244 (1994) 1-20.
- 11. C. Popescu. E. Segal, Therm. Acta 237 (1994) 159-165.
- 12. N. Shirrazzuoli, Y. Girault, L. Elegant, Therm. Acta 260 (1995) 147-155.
- 13. S. Kurajica, A. Bezjak, E. Tkalcec, Therm. Acta 288 (1996) 123-128.
- 14. A.K. Galwey, Therm. Acta 413 (2004) 139-183.
- 15. M. Maciejewski, J. Therm. Anal. 38 (1992) 51-70.
- 16. K. Wojciechowski, A. Malecki, Computers Chem. 24 (2000) 527-532.
- 17. J. Cao, Therm. Acta 329 (1999) 89-95.

- 18. J. Tomeczek, H. Palugniok, Fuel 81 (2002) 1251-1258.
- 19. J. Botor, Podstawy metalurgicznej inżynierii procesowej, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- 20. H. Mätzig, Mechanismen der PCDD/F-Bildung, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 2000.
- N.M. Emanuel, D.G. Knorre, Kinetyka chemiczna w układach jednorodnych, PWN, Warszawa 1983.
- 22. J. Plewa, J. Norwisz, N. Hajduk, M. Romanska, Therm. Acta 46 (1981) 217-228.
- 23. E. Gotor, J.M. Criado, J. Malek, N. Koga, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 10777-10782.
- 24. J. Opfermann, J. Therm. Anal. Calor. 60 (2000) 641-658.
- 25. S. Vyazovkin, C.A. Wight, Therm.Acta 340-341 (1999) 53-68.
- 26. J. Plewa, D. Kohler, H. Koch, U. Boshe-Plois, D. Stoffels, S. Cherepov, J. Hauck, H. Altenburg, Peritektische Zersetzung von YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Verbundtreffen: Verfahrensentwicklung zur Herstellung von texturierten HTSL-Massivmaterialien, 4.-6. Mai 1994, Scharzburg, Proc.
- 27. Y. Idemoto, K. Fueki, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2729-2734.
- U. Wiesner, G. Krabbes, M. Ueltzen, C. Magerkurth, J. Plewa, H. Altenburg, Physica C 294 (1998) 17-22.
- 29. F. Delorme, C. Harnois, I. Monot-Laffez, Supercond. Sci. Technol. 16 (2003) 739-747.
- W. Bieger, K. Fischer, C. Frenzel, G. Krabbes, W. Pitschke, G. Risse, M. Schubert, U. Wiesner, Decomposition mechanism of YBCO at various oxygen partial pressure, EUCAS '93, 4.-8. Oct. 1995, Göttingen, Proc.
- 31. J. Plewa, H. Altenburg, J. Opfermann, J. Therm. Anal. 47 (1996) 379-390.
- 32. W. Wong-Ng, L.P. Cook, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 103 (1998) 379-403.
- 33. S.C. Yin, H.C. Kao, C.M. Wong, Physica C 235-240 (1994) 323-324.
- 34. J. Opfermann, Thermokinetic Analysis MultipieScan, Netzsch, Selb 1993.
- 35. M.L. Grifith, R.T. Huffman, J.W. Halloran, J. Mater. Res. 9 (1994) 1633-1644.
- 36. H.W. Zandbergen, R. Gronsky, G. Thomas, Phys. Stat. Sol. 105 (1988) 207-212
- 37. C.-J. Kim, K.-B. Kim, G.-W. Hong, Mater. Lett. 21 (1994) 9-12.
- 38. N. Sakai, S.I. Yoo, M. Murakami, J. Mater. Res. 10 (1995) 1611-1622.
- 39. C.-J. Kim, K.-B. Kim, G.-W. Hong, Physica C 243 (1995) 366-377.
- 40. C. Krauns, M. Sumida, M. Tagani, T. Yamada, Y. Shiohara, Z. Phys. B 96 (1994) 207-212.
- 41. M. Nakamura, C. Krauns, Y. Shiohara, J. Mater. Res. 11 (1996) 1076-1081.
- 42. T. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth, R. Flükiger, J. Crystal Growth, 96 (1989) 1010-1018.
- 43. P. McGinn, in High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering, D. Shi, ed. Pergamon 1995, 345.
- 44. M.A. Neves, M.F. da Silveira, V. Soares, Physica C 354 (2001) 392-395.
- 45. M. Rodriguez, B. J. Chen, R. Snyder, Physica C 195 (1992) 185-194.
- M. Cima, M. Flemings, A. Fugueredo, M. Nakade, H. Ishii, H. Brody, J. Haggarty, J. Appl. Phys. 72 (1992) 179-186.
- 47. T. Izumi, Y. Nakamura, Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7 (1992) 1621-1631.
- 48. K. Alexander, A. Goyal, D. Kroeger, Phys. Rev. B 45 (1992) 5622-5633.
- 49. Y. Yamada, C. Krauns, M. Nakamura, M. Tagami, Y. Shiohara, J. Mater. Res. 10 (1995) 1601-1604.
- M. Murakami, N. Sakai, D.N. Matthews, H. Takaichi, N. Koshizuka, S. Tanaka, Adv. Mater. '93, VI/A. Supercond. Surface and Superlattices, H. Sakai et al. eds., Vol. 19A, Elsevier Sci. 1994, 437-442.
- 51. J.A. Alarco, J.D. Riches, J.C. Barry, Physica C 325 (1999) 181-200.
- 52. G. Desgardin, I. Monot, B. Raveau, Supercond. Sci. Technol. 12 (1999) R115-R133.

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedmiotem w przeprowadzonych badaniach był materiał – miedzian (kuprat) najpierw w postaci proszku, a następnie w postaci ceramiki, a głównym narzędziem badawczym były metody analizy termicznej.

Poznawanie substancji nadprzewodzących, opanowanie metod ich wytwarzania i dotrzymywanie kroku w postępie technologicznym w zakresie nadprzewodników wysokotemperaturowych mieści się w obszarze zadań inżynierii materiałowej, przy czym dla ich realizacji wykonano obszerne prace za pomocą analizy termicznej, przeprowadzono reakcje syntezy proszków, spiekania ceramiki i badania własności wymienionych materiałów. Wykonane badania potwierdziły możliwości powtarzalnego wytwarzania nowego materiału ceramicznego o własnościach nadprzewodzących, a także doprowadziły do budowy prototypów - dla zademonstrowania funkcjonowania ekranów magnetycznych, a także elementów lewitujących. Obie strony prac badawczych i rozwojowych zawierały zarówno aspekty naukowe (poznawcze), jak i aspekty technologiczne.

Autor w trakcie badań udowodnił, że wytwarzanie nowego materiału ceramicznego tworzącego się w wysokich temperaturach, o własnościach nadprzewodzących może być prowadzone w sposób kontrolowany, a narzędziem koniecznym do realizacji tego celu jest analiza termiczna – co w sposób ogólny odpowiada tezie pracy. Znaczenie analizy termicznej na poszczególnych etapach procesu wytwarzania i kształtowania własności ceramiki nadprzewodnikowej jest zróżnicowane. Za najistotniejsze obszary przydatności metod termicznych w badaniach nadprzewodników ceramicznych uznano: oznaczanie własności materiałów wyjściowych i prekursorów oraz ich zachowania się przy ogrzewaniu, reakcje tworzenia się kupratów, badanie własności kupratów i ich rozkładu perytektycznego, wytwarzanie ceramiki przez spiekanie proszków i testowanie własności litej ceramiki.

Szczególny wkład autora w zakresie poznania nowych materiałów ceramicznych dotyczył zastosowania metod analizy termicznej na każdym etapie ich wytwarzania. Przez celowe uzmiennienie warunków prowadzenia analiz TG i DTA polegające na domieszaniu do próbek miedzianów innych związków, np.: CuO lub BaCuO₂ do YBa₂Cu₃O_{7.8}, albo na zmianie składu atmosfery gazowej uzyskiwano nowe informacje o czystości preparatów, zawartości tlenu i występowania faz węglanowych. Zachowanie się ceramiki nadprzewodnikowej w niskich i w wysokich temperaturach, degradacja własności przez powtarzalny szok termiczny oraz przez procesy starzenia w temperaturze pokojowej znajdowało się też w obszarze badań. W zakresie aplikacyjnym autor opanował i rozwinął technikę zagęszczania proszków nadprzewodnikowych i ich prekursorów oraz sposoby wytwarzania nadprzewodzących ekranów magnetycznych. Miało przy tym miejsce ograniczone wykorzystanie nadprzewodzących ekranów magnetycznych do budowy magnetometrów.

W szczególności można sformułować następujące wnioski wynikające z przeprowadzonych przez autora badań:

W zakresie syntezy nadprzewodników ceramicznych

- Synteza miedzianów z tlenków, węglanów, azotanów i z innych materiałów wyjściowych przebiega w wysokich temperaturach poprzez tworzenie się faz pośrednich, przy czym produkt zazwyczaj zawiera małe ilości faz pobocznych. Stwierdzenie tego faktu jest łatwe i skuteczne za pomocą metod TG/DTA.
- 2) Reakcjom syntezy miedzianów z materiałów wyjściowych towarzyszą reakcje związane z ich rozkładem termicznym, np.: w węglanach lub azotanach ewentualnie z wypalaniem pozostałości palnych, np.: przy szczawianach - co może być dokładnie analizowane techniką TG i DTA.

- 3) Stosując w preparatyce te same materiały wyjściowe i ustalone parametry obróbki cieplnej, można otrzymać w sposób powtarzalny odpowiedni kuprat - wtedy jego charakterystyki termiczne są podobne i mogą spełniać rolę wzorców pokazujących skuteczność procesu syntezy.
- 4) Wbudowanie obcych atomów może degradować własności miedzianów, np. wbudowanie Al czy Zn na miejscu Cu w YBCO lub też polepszać własności, np.: przez wbudowanie Nd i Gd na miejscu Y w YBCO, czy też przyśpieszać tworzenie się i stabilizację struktury miedzianu, np. Pb na miejscu Bi w BSCCO. W takim przypadku występuje odstępstwo od wzorcowych przebiegów TG/DTA.

• W zakresie badań miedzianów

- Miedziany charakteryzują się zdolnością do adsorbcji, wbudowania w sieć krystaliczną grup węglanowych oraz tworzenia się faz węglanowych. Występowanie węglanu baru można łatwo stwierdzić metodą DTA.
- 2) Występująca w miedzianach zmienna stechiometria względem zawartości tlenu -YBa₂Cu₃O_{7-δ} i Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} jest ważnym parametrem związanym z występowaniem fazy nadprzewodzącej (odpowiednio ok. 6,8 i 8,0). Reakcja utleniania może być analizowana metodą TG. Pozwala to także na stwierdzenie zależności pomiędzy temperaturą, prężnością cząstkową tlenu i parametrem δ.
- 3) Stabilność miedzianów w wysokich temperaturach jest ograniczona i najpierw powyżej ok. 600°C tracą częściowo tlen przejście z nadprzewodzącej fazy ortorombowej do fazy tetragonalnej, a następnie ulegają reakcji perytektycznej z nagłym wydzieleniem tlenu. Dla BSCCO temperatura reakcji perytektycznej wynosi 878°C, a dla YBCO 1015°C. Przebieg wymienionych reakcji można dokładnie stwierdzić za pomocą TG/DTA. Dzięki pomiarom DTA i TG uzyskuje się dane termochemiczne o temperaturze reakcji perytektycznej, jej entalpii, reakcji pomiędzy kupratem i tlenem co umożliwia też konstruowanie diagramów fazowych.
- Przebiegi krzywych TG i DTA stanowiące zależności kinetyczne dostarczają danych do analizy kinetycznej, m.in. dla reakcji perytektycznej - podstawowej reakcji w procesie wytwarzania ceramiki nadprzewodnikowej (przez spiekanie z udziałem fazy ciekłej).

• W zakresie badań produktu finalnego - ceramiki nadprzewodnikowej

- Proszki miedzianów są materiałem trudno prasowalnym, a spiekanie w fazie stałej nie prowadzi do otrzymania ceramiki o wymaganej zdolności do transportowania prądów nadprzewodzących j_c.
 - 2) Spiekanie proszków miedzianów z udziałem fazy ciekłej (wytworzonej w wyniku przebiegu reakcji perytektycznej) prowadzi się wieloetapowo co może być analizowane za pomocą analizy dylatometrycznej. Tak zagęszczone proszki kupratów (po ochłodzeniu w ciekłym azocie) osiągają wartości j_c rzędu 0,1 kA/cm².
 - 3) Specjalne spiekanie kupratów z udziałem fazy ciekłej (melt texturing growth ogrzewanie powyżej temperatury reakcji perytektycznej, wytrzymanie w tej temperaturze oraz powolne chłodzenie przy gradiencie temperaturowym) prowadzi do wytworzenia ceramiki nadprzewodnikowej o wysokiej gęstości i o dobrych własnościach nadprzewodzących (j_c > 1 kA/cm²). Symalcja tego procesu metodami TG/DTA jest raczej mało czytelna z uwagi na brak efektów DTA w okresach wytrzymywania i powolnego chłodzenia.
 - 4) Tym niemniej analiza termiczna jako bezpośrednio odpowiadająca procesom spiekania dała wgląd w jej przebieg i dostarczyła optymalnych parametrów temperaturowych do wytwarzania ceramiki. W celu stwierdzenia jej jakości potrzebne

były jeszcze inne metody badawcze, a przede wszystkim analiza rentgenowska i mikroskopowa.

- 5) Badania dylatometryczne przyniosły informacje o stabilności ceramiki, jej rozszerzalności cieplnej. Badania mikroskopowe pozwoliły na stwierdzenie nieciągłości ceramiki (pory, rysy, pęknięcia), których powstawanie zawsze wiązało się z szybkimi zmianami na krzywej DL lub krzywej TG.
- 6) Pomiary temperatury krytycznej i prądu krytycznego oparte na pomiarach oporu elektrycznego przy zmianie temperatury i wielkości ekranowania przy zmianie natężenia pola stanowią nieodzowną część badań własności ceramiki. Powtarzalność własności można w zasadzie uzyskać w obrębie serii próbek wytworzonej ceramiki.

• W zakresie dotyczącym aplikacji

- Wytwarzanie proszków miedzianów w sposób powtarzalny stanowiło podstawę dla otrzymywania masywnych spiekanych elementów nadprzewodzących.
- Najwyższe wartości parametrów nadprzewodzących uzyskano dla ceramiki wytwarzanej z odpowiednich prekursorów: szklistych prekursorów BSCCO, amorficznych prekursorów YBCO oraz mieszanek reaktywnych dla YBCO.
- Steksturowana masywna ceramika YBCO ma możliwość transportu prądu nadprzewodzącego powyżej 1 kA/cm² (przy 77 K).
- Spiekane nadprzewodzące ekrany pola magnetycznego pozwoliły na ekranowanie pola o natężeniu rzędu 10 mT w przypadku BSCCO i rzędu 5 mT dla YBCO (dla temperatury 77 K).
- 5) Nadprzewodzące ekrany pola magnetycznego mogą znaleźć zastosowanie przy konstrukcji magnetometrów i gradiometrów, choć obecnie buduje się je z wykorzystaniem sensorów różnicowych bez użycia wymienionych ekranów.



UZUPEŁNIENIE I ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW

W uzupełnieniu do ogólnego podsumowania badań zestawiono poniżej szereg wybranych eksperymentalnych wyników. Kierowano się przy tym myślą, ażeby wybrać z przedstawionego materiału doświadczalnego ważniejsze dokonania, mogące być przydatne dla inżynierii nadprzewodników.

a) Badania termiczne materiałów wyjściowych

Termogramy materiałów wyjściowych dla wytwarzania kupratów, szczególnie tlenków i węglanów, przynoszą wielostronne informacje i do tego o różnym znaczeniu. Tlenki metali ziem rzadkich (w tym tlenek itru) są termicznie trwałe aż do bardzo wysokich temperatur, tlenek miedzi ulega topnieniu i rozkładowi perytektycznemu z wydzielaniem tlenu, a natomiast tlenek bizmutu podlega przemianie fazowej, topnieniu i parowaniu. Tychże przemian i reakcji nie obserwuje się w trakcie tworzenia się czy też przy badaniach termicznych gotowych kupratów.

Przeciwnie, efekt charakterystyczny dla węglanu baru - przemiana fazowa przy 805°C - jako szczególnie charakterystyczny towarzyszy zarówno reagującej mieszaninie wyjściowej, a także preparatom YBCO o zwykłej jakości, czy też ulegających starzeniu się. Powyższe wnioski dokumentują zamieszczone termogramy związane z obecnością węglanu baru w różnych materiałach.



b) Badania termiczne prekursorów

Badania termiczne bardziej zaawansowanych materiałów wyjściowych, tzn. półproduktów i specjalnych prekursorów (w tym mieszanek reaktywnych), dostarczają informacji o ich trwałości, tworzeniu się faz ciekłych, jak również o odpędzaniu do fazy gazowej składników niepożądanych w kupratach, np. węgla, organicznych grup funkcyjnych, związków azotu itp. Przez badania TG/DTA mieszanek reaktywnych oraz innych prekursorów uzyskiwano informacje przydatne dla wytwarzania ceramiki. Właśnie takie prekursory są szczególnie przydatne dla wytwarzania dużych elementów nadprzewodnikowych (bułk material). Na szczególne wyróżnienie zasługują zamorfizowane prekursory kupratów bizmutowych. Takie fazy szkliste o wysokim stopniu jednorodności przy ogrzewaniu przechodziły przez szereg stanów pośrednich i po przekroczeniu temperatury przemiany szklistej krystalizowały z wyraźnym efektem egzotermicznym. Przy dalszym ogrzewaniu silnie utleniały się, tworząc kuprat BSCCO (szybki proces tworzenia BSCCO), który ulegał topnieniu i rozkładowi powyżej 735°C.

W przypadku reakcji tworzenia się kupratów analiza termiczna nie dostarcza bezpośrednich informacji. Wynika to ze stosunkowo niskiej entalpii tworzenia się kupratów z tlenków. Z przebiegu krzywych TG można jednak odczytać, czy przebiegają już reakcje składowe, np.: rozkład węglanów, a z krzywych DTA wydedukować, że już wcześniej utworzył się kuprat, skoro obserwuje się przebieg reakcji perytektycznej. Przedstawione wyniki można odczytać na zamieszczonych termogramach.



c) Badania termiczne kupratów

Za szczególnie wartościowe uważa się charakterystyki termiczne kupratów. Takie termogramy dostarczają nie tylko informacji o przemianach, jakim podlegają te związki przy ogrzewaniu, ale także o ich czystości. Już bardzo małe ilości obcych faz, trudnych do zidentyfikowania metodami rentgenowskiej analizy fazowej, powodują pojawienie się dodatkowych efektów na krzywej DTA i przesunięcie do niższych temperatur efektów charakterystycznych dla kupratów. Dla czystych kupratów występują wszak silne efekty endotermiczne wynikające z przebiegu reakcji rozkładu perytektycznego z towarzyszącą im skokową zmianą masy, związaną z odszczepianiem się tlenu.

Typowe preparaty kupratów zawsze zawierają pewne ilości obcych faz, choć dla otrzymywania dobrej jakościowo ceramiki nadprzewodnikowej zmierza się do materiału jednofazowego, albo też w przypadku YBCO do zawierającego rozproszoną "fazę zieloną" – nie wykazującą wpływu na położenie krzywych termicznych. Termogram jednofazowego preparatu YBCO stanowi wzorzec dla szybkiego określania jakości próbek tego kupratu.



d) Badania termiczne towarzyszące wytwarzaniu ceramiki

Znaczenie analizy termicznej w przypadku wytwarzania ceramiki nadprzewodnikowej z proszków kupratów jest zdecydowanie inne. Do monitorowania procesu zagęszczania proszków służy analiza dylatometryczna. Krzywe DL dostarczają informacji o skurczu przy spiekaniu oraz o współczynniku rozszerzalności cieplnej ceramiki. Badania TG/DTA pokazują, czy przy spiekaniu zachodzą też jakieś reakcje, np.: rozkład fazy węglanowej, wypalanie faz organicznych. Wyniki takich badań służą do optymalizacji procesu spiekania, aby uzyskiwać litą ceramikę bez rys i pęknięć. Analiza DL przyniosła informacje o współczynniku rozszerzalności cieplnej ceramiki – zależne od uprzedniej obróbki termicznej i m.in. od porowatości oraz o zachowaniu się mieszanki reaktywnej z dodatkami ułatwiającymi prasowanie. Termogramy pokazują wypalanie się dodatków, a krzywe DL zachowanie się ceramiki YBCO i BSCCO przy ogrzewaniu i chłodzeniu.



W przypadku tzw. procesu teksturowania stwierdzono, że ten wieloetapowy proces obróbki cieplnej w najistotniejszym etapie – powolnego chłodzenia dla odwrotnego przebiegu reakcji perytektycznej był niemożliwy do monitorowania klasyczną techniką DTA. Badania DTA dały jednakże informacje, że krystalizacja z mieszaniny fazy stałej (faza 211) z fazą ciekłą (faza L) zależy nie tylko od składu sumarycznego, ale także od maksymalnej temperatury ogrzewania i od szybkości chłodzenia. Generalnym wnioskiem uzyskanym z badań TG/DTA nad procesem teksturowania jest to, że przez ochładzanie mieszaniny 211+L uzyskuje się fazę 123 (YBCO), ale zawsze równolegle z nią krystalizują jeszcze inne fazy. Ilości powstałych obcych faz decydują następnie o jakości ceramiki nadprzewodnikowej. Może to być oceniane w oparciu o wyniki badań DTA, jak również o badania mikrostruktury, stopnia steksturowania i wartości prądu krytycznego.

e) Kinetyka reakcji perytektycznej YBCO w świetle analizy termicznej

Analiza kinetyczna tej reakcji przedstawia wyjątkowo wysoki stopień trudności z uwagi na skomplikowany przebieg oraz wpływ szeregu parametrów. Wykazano, że reakcja rozkładu perytektycznego przebiega dwuetapowo z tworzeniem hipotetycznej fazy ubogiej w tlen nazwanej "ciekłym YBCO", której towarzyszy silny efekt endotermiczny, a następnie wyodrębnia się faza stała 211 i faza ciekła L W przyjętym do obliczeń formalnym przebiegu reakcji perytektycznej dla YBCO korzystano z sekwencji reakcji równoległych i następczych – dla TG i sekwencji reakcji następczych – dla DTA. Ta pozorna sprzeczność ma związek z możliwymi, ale nie wykrytymi tą drogą innymi fazami pośrednimi.



W przypadku odwrotnej reakcji perytektycznej stwierdzono, że na jej przebieg wpływają: maksymalna temperatura ogrzania oraz szybkość chłodzenia. Przebiegi krzywej TG dla mieszaniny utworzonej w temperaturze 1000°C wskazują, że największe przyrosty masy uzyskuje się dla najwyższych szybkości chłodzenia. Wyższy gradient temperatury i występujące większe przechłodzenie cieczy L prowadzi do warunków, w których więcej tlenu zdąży się wbudować w tworzące się fazy stałe.

Wykrystalizowanie się fazy YBCO z roztworu L utworzonego przy 1050°C wymagało dostarczenia tlenu do układu, przy czym tym więcej fazy YBCO wykrystalizowało, im mniejsza była szybkość chłodzenia.



140

SYNTEZA I BADANIA WŁAŚCIWOŚCI NADPRZEWODNIKÓW CERAMICZNYCH METODAMI ANALIZY TERMICZNEJ

Streszczenie

W pracy przedstawiono usystematyzowane badania prowadzące do wytworzenia zaawansowanych materiałów ceramicznych, jakimi są nadprzewodniki wysokotemperaturowe. Zarówno wytwarzanie nowego materiału – nadprzewodzących miedzianów: YBa₂Cu₃O_{7- δ} i Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ}, jak i uzyskiwanie ceramiki funkcjonalnej wymagało zastosowania wysokich temperatur. Wykonana obróbka cieplna dla tych materiałów inżynierskich jest procesem niezbednym, a jako odpowiadająca jej technikę pomiarową wykorzystano analizę termiczną.

W pierwszej części pracy skoncentrowano się na zestawieniu ważniejszych informacji o nadprzewodnikach, przy czym przegląd stanu wiedzy na ten temat autor uzupełnił o wykonaną analizę termodynamiczną stanu nadprzewodzącego oraz układu Y-Ba-Cu-O.

Dokonano też wprowadzenia w zagadnienia analizy termicznej, zwracając szczególną uwagę na praktyczne możliwości i ograniczenia tych technik badawczych. Podkreślono, że występuje zawsze duże niebezpieczeństwo przeprowadzenia błędnej interpretacji krzywych TG i DTA. Dla uniknięcia albo chociaż ograniczenia takiej sytuacji zaakcentowano potrzebę standaryzacji pomiarów, kalibracji urządzenia i uzmienniania warunków pomiaru. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej wymagane jest uzupełnianie badań termicznych o wyniki rentgenowskiej analizy składu fazowego i mikroskopowej analizy mikrostruktury.

W części doświadczalnej przeanalizowano poszczególne procesy wytwarzania nadprzewodników ceramicznych, przedstawiono wyniki badań w tym zakresie i wykazano przydatność metod termicznych dla tych celów.

W przeprowadzonych badaniach własności materiałów wyjściowych i prekursorów uzyskano informacje o charakterystycznym zachowaniu się przy ogrzewaniu, szczególnie węglanu baru z przemianą polimorficzną i tlenku miedzi ulegającemu rozkładowi perytektycznemu. Wymienione przemiany w różny sposób występowały także w układach bardziej złożonych. Reakcje pomiędzy składnikami mieszanin (półproduktów i prekursorów) zbadano pośrednio, śledząc przebiegi krzywej TG obrazującej usuwane z układu składniki gazowe, a zwłaszcza poprzez stwierdzenie występowania kupratów (charakterystyczne piki DTA).

Pokazano, że metodą analizy termicznej można szybko i dokładnie określić jakość kupratu. Przez porównanie termogramu (charakterystyki termicznej) próbki wzorcowej kupratu z termogramami podobnych materiałów (komercyjnych, mieszanek itp.) uzyskuje się dokładna informację o jego czystości.

Szczególne miejsce zajmują badania reakcji perytektycznej. Przebieg reakcji perytektycznej stanowi interesujące zagadnienie poznawcze, które zostało przeanalizowane od strony kinetycznej. Badania procesu spiekania z udziałem fazy ciekłej – dostarczanej przez reakcję perytektyczną – odnosiły się do wytwarzania ceramiki nadprzewodnikowej.

Poszukując związków pomiędzy własnościami nadprzewodzącymi ceramiki a parametrami obróbki cieplnej, monitorowano procesy spiekania przy użyciu metod TG, DTA i DL. Uzupełniano je każdorazowo o badania rentgenowskie i mikroskopowe.

Możliwości analizy termicznej w badaniach nadprzewodników uwidoczniono także przy określaniu zawartości tlenu (parametr δ) przez redukcję wodorem oraz dla stwierdzenia występowania domieszki weglanu baru w próbkach.

Badania własności funkcjonalnych ceramiki nadprzewodnikowej obejmowały pomiary oporności elektrycznej przy zmiennej temperaturze i z tego powodu zakwalifikowanych do rodziny metod analizy termicznej.

Uzyskane wyniki stanowią wkład do badań nad nadprzewodnikami ceramicznymi, poszerzając stan wiedzy o tych materiałach i dowodząc, jak wielkie możliwości wnosi analiza termiczna do badań nad nowymi materiałami.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CERAMIC SUPERCONDUCTORS WITH THERMAL ANALYSIS METHODS

Summary

In this work it will be shown of the systematic investigation for fabrication of advanced ceramic materials – high temperature superconductors. The use of high temperature is needed for synthesis of new materials – superconducting cuprates, as well in fabrication of functional ceramics from this chemical compounds. In is needed to have processing steps for these engineering materials for what the thermal analysis is equal.

In the first part of this work to confront of data on superconductors, is completed with thermodynamic analysis of the superconducting state and Y-Ba-Cu-O-System.

In the introduction in the thermal analysis it is called to attention to possibilities and restrictions of these methods. It is underlined, that there is a danger of false interpretation of TG- and DTA curves. In is pointed to standardization of measure conditions, calibration of the apparatus and certain change of measure parameters.

In the experimental part were investigated unit processes for fabrication of ceramic superconductors and by the way the advantages of thermal analysis presented.

The thermal analysis of starts simples substances and precursors by heating supplied with come information about their behavior, especially of barium carbonate with phase change and copper oxide with peritectic decomposition. Mentioned transformation are in different way in complex systems occurred.

The reactions between the components of mixtures are indirectly investigated with help of thermal gravimetric analysis (TG) and to confirm trough the occurrence of DTA peaks from cuprates arised by heating.

It was shown, that with the method of thermal analysis quickly exactly could be determine the quality of cuprates. By comparison between a hierogram (thermal characteristic) of a sample of pure cuprate and a hierograms similar materials (for ex. Commercial substances) can gain exact information's about the purity of these materials.

A particular place in the thermal investigation of cuprates had a peritectic reaction. The course of the peritectic reaction of YBCO cuprate is investigated from the kinetic side and from the technical side as liquid phase sinter of cuprates.

The dependence between the properties of ceramic bulk materials and the thermal processing steps was determined with help of TG, DTA and DL analysis and with supplementary X-ray and microscopic analysis is completed.

Other possibilities of thermal analysis are shown in the determination of oxygen content and in the detection of barium carbonate pollution.

Since the investigations of functional properties of superconducting ceramic contain measurements of electrical resistance with temperature change, they are added to methods of thermal analysis.

To sum it up can by said, that the gained results represent new data about ceramic superconductors, extend knowledge about the materials and emphasize, that the thermal analysis to give great possibilities in fabrication and investigations of new materials.

A secondor references part and an all the contract areas conducted with the area of the second dereference mand matrix terminates.
Capables republish contractation of the matrix contracts are second and an all capacity the works of the matrix contract of the second and an all second and an all second and and and an all second and and an all second and and an all second and an all second and and an all second and and an all second and an all second and and an all second and and an all second and all second and all second and an all second and an all second and all second all second and all second all second all second all second a

HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNGEN VON KERAMISCHEN SUPRALEITERN MIT HILFE DER THERMISCHEN ANALYSE

Zusammenfassung

In der Arbeit wurden systematische Untersuchungen dargestellt, die zur Herstellung angewandter keramischer Materialien - Hochtemperatursupraleiter geführt haben. Der Einsatz von hohen Temperaturen ist sowohl beim Erzeugen von neuen Materialien – supraleitenden Cupraten, wie auch bei der Herstellung aus diesen Verbindungen der funktionellen Keramiken erforderlich. Es werden also die thermischen Bearbeitungsschritte für diese Ingenieurmaterialien benötig, denen die thermische Analyse entsprechen kann.

In ersten Arbeitsteil wurden wichtige Angaben über Supraleiter zusammengestellt, wobei der Stand der Technik um die thermodynamische Analyse des supraleitenden Zustandes und des Y-Ba-Cu-O-Systems ergänzt wurde.

Bei dem Einblick in die Methoden der thermischen Analysen wurde auf Möglichkeiten und Grenzen dieser Methoden aufmerksamgemacht. Es wurde betont, dass eine ständige Gefahr der Fehlinterpretation von TG- und DTA-Kurven vorkommen kann. Um solche Risiken zu vermeiden oder zu begrenzen wurde auf Standardisierung der Messbedingungen, Kalibrierung der Anlage und gezielte Änderungen der Messparameter hingewiesen.

In dem experimentellen Teil wurden einzelne Herstellungsprozesse für die keramischen Supraleiter untersucht und dabei Vorteile der thermischen Analyse gezeigt. Die thermische Analyse von Ausgangsstoffen und Prekursoren beim Aufheizen lieferte einige Angaben über ihr Verhalten, besonders bei Bariumcarbonat über seine Phasenumwandlung und bei Kupferoxid über seine peritektische Zersetzung. Diese Umwandlungen sind auf unterschiedlichem Weise auch in komplexen Systemen vorgekommen.

Die Reaktionen zwischen den Komponenten in Mischungen wurden indirekt mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TG) untersucht und durch das Auftreten der DTA-Peaks von den beim Aufheizen entstehenden Kupraten ermittelt.

Es wurde gezeigt, dass man mit Hilfe der thermischen Analyse schnell und genau die Qualität der Kupraten bestimmen kann. Durch den Vergleich eines Thermogramms ("thermische Charakteristik") einer Muster-Probe des Kuprates mit Thermogrammen ähnlicher Materialien (z.B. kommerzielle Stoffe) gewinnt man genaue Angaben über die Reinheit der Materialien.

Einen besonderen Platz bei den thermischen Untersuchungen von Kupraten hatte die peritektische Reaktion. Der Ablauf der peritektischen Reaktion des YBCO-Kuprates wurde von der kinetischen Seite untersucht und von der technischen Seite über die Flüssigphasensinterung der Kupraten erforscht.

Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Keramik und den thermischen Bearbeitungsschritten wurden mit Hilfe der TG-, DTA-, und DL-Analyse ermittelt und mit den beigefügten Röntgenbeugungs- und mikroskopischen Analysen ergänzt.

Weitere Möglichkeiten der thermischen Analyse wurden bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes und bei der Feststellung von Bariumcarbonat-Verunreinigungen gezeigt.

Da die Untersuchungen der funktionellen Eigenschaften der supraleitenden Keramiken die Messungen des elektrischen Widerstandes mit geänderter Temperatur enthielten, wurden sie auch zu den Methoden der thermischen Analyse mitgerechnet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die gewonnenen Ergebnisse neue Angaben über die keramischen Supraleiter darstellen, Kenntnisse über diese Materialien erweitern und beweisen, dass die thermische Analyse bei der Herstellung und bei den Untersuchungen von neuen Materialien große Möglichkeiten einbringen kann.

THE REAL PROPERTY OF A DESCRIPTION OF A

Conversion of Statements

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice

http://loki.polsl.pl/wydawnictwo

Sprzedaż i Marketing Tel. (0-32) 237-18-48 Wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakład 150

Ark. wyd. 12

Ark. druk. 9

Papier offset. kl. III 70x100, 80 g